

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Демидова Анастасія Олександрівна

УДК 664.314

**НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ ОСНОВИ РАЦІОНАЛЬНОЇ
ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ І ЗАХИСТУ ВІД ПСУВАННЯ
РОСЛИННИХ ЖИРІВ**

05.18.06 – технології жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних
продуктів

Галузь знань 18 – виробництво і технології

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Анастасія ДЕМИДОВА

Науковий консультант: Гладкий Федір Федорович,
доктор технічних наук, професор

Харків-2024

АНОТАЦІЯ

Демидова А. О. Науково-практичні основи раціональної технології очищення і захисту від псування рослинних жирів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.18.06 «Технології жирів, ефірних масел і парфумерно-косметичних продуктів». Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, 2024.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню проблеми одержання олієжирової продукції підвищеної якості та безпеки за умови використання ресурсоощадних технологій. Ключовими технологічними рішеннями є низькотемпературне дезодорування, нові технології гідратування, оброблення соняшникових фосфатидних концентратів та дезодораційних дистилятів, одержання та використання натуральних антиоксидантів на базі рослин, вилучення продуктів окиснення з жирів та захист дезодорованих жирів від утворення ефірів 3-хлор-1,2-пропандіолу та гліцидолу.

Метою дисертаційної роботи є теоретичне обґрунтування та розроблення на науковій основі технологій переробляння рослинних жирів та захисту їх від окисного псування шляхом застосування антиоксидантів та виведення продуктів окиснення.

Об'єктом дослідження є процеси очищення рослинних жирів (гідратування, дезодорування), псування рослинних жирів (окиснення, утворення токсичних компонентів) та промислове переробляння жирів.

Предметом дослідження є процеси гідратування, дезодорування, окиснення, утворення токсичних компонентів соняшnikової, соєвої, кукурудзяної, оливкової, ріпакової, лляної олій, риб'ячого жиру, переробляння соняшnikового фосфатидного концентрату, дезодораційного дистиляту.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що на підставі

теоретичних та експериментальних досліджень здобувачкою вперше:

- висунута та експериментально підтверджена наукова концепція можливості активного впливу на смак та запах жирів шляхом проведення реакцій перетворення альдегідів та кетонів на ацеталі та кетаналі;

- виявлена та перевірена на практиці можливість повного знеособлення запаху та смаку соняшникової, лляної олій, риб'ячого жиру в результаті взаємодії з етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору за температури 90 °С;

- доведена можливість повної зміни профілів смаку та запаху соєвої та гірчичної олій в результаті взаємодії з етиловим спиртом та кислотним каталізатором;

- виявлений ефект зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах (у 2-4 рази за пероксидним числом), а також усунення відчуття згіркнення в результаті взаємодії жирів з етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору;

- встановлено, що використання лимонної та фосфорної кислот на стадії гідратування соняшникової олії, на відміну від водного гідратування, приводе до збільшення вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованій олії;

- доведена можливість дезодорування та зменшення інтенсивності забарвлення соняшникового фосфатидного концентрату шляхом обробки його етиловим спиртом;

- встановлено кінетичні параметри окиснення соняшникової олії в присутності соняшникового дезодораційного дистиляту та концентратів токоферолів на його основі. Розрахунковим та графічним методами визначена константа швидкості реакції між інгібітором (концентратом токоферолів, одержаним адсорбцією токоферолів соняшникового деодистилляту на активованому вугіллі) і пероксидним радикалом – $K_7 = 0,94 \cdot 10^6$ л/моль·с;

- визначено порівняльні дані антиоксидантної активності речовин, одержаних водно-спиртовим екстрагування з рослин українського походження. Одержані антиоксиданти за їх ефективністю щодо гальмування окиснення соняшникової олії розташовуються в ряд: меліса трава (АОА=2,91) > спірея трава (2,75) > лопуху

коріння (2,72)> ожини кора (2,58) > калини кора (2,53)> ожини листя (2,37)> ожини пагони (2,32)> чорниці кора (2,24)> чорниці пагони (2,20)> чебрець трава (2,11)> малини кора (2,11)> чорниці листя (2,05) > малини листя (2,01)> калини листя (1,99)> нагідки квіти (1,99)> кора дубу (1,96)> горобина чорноплідна (1,88)> чорниці плоди (1,86)> чорної смородини листя (1,82)> кропиви листя (1,77)> горобина звичайна (1,77)> розмарин листя (1,75)> ехінацея квіти (1,69)> петрушка (1,67)> рукола (1,65)> калини плоди (1,61)> малини плоди (1,60)> чорної смородини плоди (1,56)> м'ята перцева листя (1,50)> ромашка лікарська (1,48)> кріп (1,41). Антиоксидантна активність бутілгідроксіанізолу за тих же умов і концентрації (0,2 г/кг) дорівнює 1,69;

- визначений ефект синергізму гальмування окиснення соняшникової олії між водно-етанольними екстрактами деяких рослин та токоферолами соняшникової олії, який в % (Δt) склав: для кори дубу – 32,3; для кропиви – 25,8; для м'яти перцевої – 3,2; для календули – 38,7; для пагонів чорниці – 48,4. Доведений ефект синергізму між аскорбіновою кислотою та екстрагованими з шкірки картоплі, лушпиння цибулі, томатної шкірки речовинами, який становить 38,6; 27,3 та 47,7 % відповідно;

- доведена можливість швидкого визначення строків зберігання рослинних жирів шляхом встановлення залежності швидкості самоініціювання жирів від температури при підвищених температурах та екстраполяції даних на низькі;

- визначено наявність прямої кореляції між появою в рослинних жирах відчуття згіркнення та завершенням періоду індукції, визначеного зміною анізидинових чисел;

- доведена можливість виведення з жирів частини (50 – 99 %) гідропероксидів, альдегідів та епоксидів у результаті взаємодії з наступними реагентами: аміаком або сечовиною в присутності сірчаної кислоти; водними розчинами цукрози та фруктози; амонієм вуглекислим;

- експериментально підтверджено, що збільшення вмісту гідропероксидів та альдегідів в соняшниковій олії приводить до збільшення вмісту 3-MCPD-ефірів в результаті дезодорування, тобто доведено, що продукти окиснення жирів є

попередниками утворення 3-MCPD-ефірів. Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю продуктів окиснення, кислотністю олії та кількістю ефірів гліцидолу, які утворились в результаті дезодорування соняшникової олії.

Практичне значення одержаних результатів для олієжирової промисловості:

- розроблений принципово новий низькотемпературний метод дезодорування жирів, впровадження якого в промисловості може зменшити собівартість рафінування рослинних жирів внаслідок застосування суттєво менших температур та спрощення вимог до обладнання. Сукупність одержаних даних дозволить розширити перелік відомих методів зеленого рафінування та застосувати менш енергоємну технологію дезодорування жирів, яка водночас підвищує якість та безпечність рафінованих дезодорованих жирів;

- визначено низку доступних харчових гідратаційних агентів (сумішей харчових кислот, солей тощо), застосування яких дозволяє одержувати гідратовану соняшкову олію з низьким вмістом фосфоліпідів;

- запропоновано ряд розріджувачів, здатних знижувати в'язкість соняшничового фосфатидного концентрату, визначені їхні ефективні концентрації. У сукупності з розробленим методом дезодорування соняшничового лецитину це дозволить усунути основні технологічні недоліки соняшничових лецитинів та підвищити конкурентоспроможність на світовому ринку фосфоліпідних продуктів;

- розроблено два способи одержання концентратів токоферолів з соняшничового дезодораційного дистиляту, їх застосування в промисловості дозволить підвищити прибутковість стадії дезодорування олій. Розроблена технологічна схема процесу;

- розширений асортимент сировинної бази антиоксидантів жирів за рахунок рослин українського походження. Визначено, що коріння, листя, кора деяких рослин, а також відходи агропромислового комплексу є джерелами потужних антиоксидантів, що мають вищу за поширений синтетичний антиоксидант бутілгідроксіанізол антиоксидантну активність. Такі результати дають змогу використати відходи деяких агротехнічних виробництв та підвищити рентабельність

цих виробництв;

- розроблений швидкий метод визначення строків зберігання рослинних жирів, який дозволяє прогнозувати строки зберігання в широкому діапазоні температур, не потребує значних витрат реактивів, скорочує час на дослідження тощо, його впровадження дозволить оптимізувати такі дослідження та витрати на них;

- розроблено високоефективні методи зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах, які дозволяють вилучати 50–99 % кисневмісних речовин жирів. Їх впровадження дозволить випускати олієжирову продукцію з подовженим строком зберігання або відновлювати якість вже окиснених жирів;

- встановлено, що продукти окиснення та кислоти є попередниками утворення 3-МСРD-ефірів. Ці дані дозволять підвищити безпеку олійножирових продуктів що, в підсумку, сприятиме збереженню здоров'я нації.

Технічна новизна розробок захищена двома патентами України на корисну модель.

Основні результати роботи впроваджені на: ТОВ «КАПРО ОЙЛ» (Кіровоградська обл., м. Кропивницький), ПФ «Феу» (м. Харків), ПРАТ «Нововодолазький молокозавод» (сmt «Нова Водолага», Харківська обл.), ТОВ «Ніка-компані 2015» (м. Харків).

В *першому* розділі дисертаційної роботи проведено аналіз світового наукового інформаційного поля. Визначено основні недоліки технологій переробляння жирів та продукції олієжирової галузі України. Розглянуто сучасні дані кількісного та якісного складу одоруючих компонентів рослинних жирів, уявлення про які суттєво змінились в останні роки. Проаналізовано специфіку процесу гідратування, висновки стосуються перспективних технологічних рішень. Розглянуто вплив стадії дезодорування на показники якості та безпеки рослинних жирів. Згруповано одержані на сьогодні дані щодо нещодавно знайдених компонентів жирів – ефірів моноклорпропандіолу та гліцидолу, розглянуто причини утворення цих речовин і відомі способи зменшення їхньої концентрації в дезодорованих жирах. Розглянуто причини та наслідки деградації жирів шляхом окиснення. Визначено, що

використання доступних натуральних антиоксидантів є одним з найбільш ефективних шляхів її вирішення. Задача пошуку доступної сировини для одержання антиоксидантів сьогодні, полягає в дослідженні і порівнянні антиоксидантної активності рослин, у тому числі тих, які ростуть на території України.

В *другому* розділі наведено структуру організації теоретичних і експериментальних досліджень за темою дисертації, характеристику об'єктів дослідження, перелік використаних стандартизованих методик встановлення фізико-хімічних показників та показників якості жирів. Наведено розроблені методики лабораторних гідратування, дезодорування, дослідження профілей смаку та запаху жирів, виділення токоферолів з дезодораційного дистиляту, розшарування фосфоліпідної емульсії, запропоновано ряд методик встановлення причин утворення ефірів 3-MCPD та гліцидолу. Використано методики дослідження кінетики окиснення жирів, встановлення кінетичних параметрів окиснення. Запропоновано методи вилучення та застосування антиоксидантів з рослинної сировини, одержання даних антиоксидантної активності з можливістю їх порівняння та розмірів синергетичних ефектів антиоксидантів. Задіяно хроматографічні, електрофоретичні, спектрометричні, кінетичні, структурно-механічні, сенсорні методи аналізу тощо. Статистичний аналіз здійснювали за допомогою програми Microsoft Office Excel 2010, 2019 та програми *Mathcad Prime 6.0*. Математичне моделювання було проведене з використанням мови програмування Python і бібліотек Sklearn для визначення рівнянь регресії та Scipy для оптимізації.

В *третьому* розділі запропоновано та досліджено методи гідратування, здатні задовольнити наступним вимогам: низькому остаточному вмісту фосфоліпідів у гідратованій олії (менше 0,05 % в перерахунку на стеароолеолецитин), відмови від застосування складного специфічного обладнання, одержанню в результаті гідратування фосфатидного концентрату високої якості. Поставлена задача була вирішення шляхом знаходження низки високоефективних харчових гідратаційних агентів: сумішей харчових кислот, ацетату кальцію, хлориду амонію, сульфату амонію, суміші горохового борошна та лимонної кислоти, суміші хлориду натрію та

лимонної кислоти тощо. На спосіб гідратування з ацетатом кальцію одержаний патент.

Четвертий розділ присвячений усуненню основних технологічних недоліків вітчизняних соняшникових фосфатидних концентратів – високої в'язкості та наявності специфічних смаку та запаху. Запропоновано та досліджено низку харчових розріджувачів, найбільш ефективні з яких повністю усувають проблему пластифікації соняшникових лецитинів при невеликих кількостях введення цих речовин. Була доведена можливість дезодорування соняшникових фосфатидних концентратів шляхом застосування харчового розчинника, здатного екстрагувати більшість одоруючих речовин лецитину – етилового спирту. Інше джерело біоактивних сполук, яке сьогодні є відходом процесу переробляння рослинних жирів – соняшниковий дезодораційний дистилят, був також використаний для валоризації харчових відходів стадії переробляння. Розроблені два методи одержання на його основі концентратів токоферолів, які відповідають вимогам до цього типу продуктів. Запропонована технологічна схема одержання концентрату токоферолів з деодистилату, одержаний патент України на корисну модель.

В *п'ятому* розділі сформульована та доведена концепція можливості активного впливу на смак та запах рослинних жирів шляхом хімічних перетворень їхніх основних одоруючих супутніх – альдегідів та кетонів. Розроблена раціональна технологія дезодорування соняшnikової, лляної олій, риб'ячого жиру. Принципово новий підхід до дезодорування не вимагає застосування високих температур, тому усуває основні недоліки існуючої технології дезодорування: не відбувається утворення 3-MCPD-ефірів та гліцидилових ефірів, транс-ізомерів жирних кислот, токофероли в більшій мірі залишаються в олії, що теоретично призведе до покращення її стабільності щодо окисного псування. Відсутність необхідності застосування гострої пари та високих температур призводить до спрощення обладнання та суттєвого зниження собівартості стадії дезодорування. Запропонована нова послідовність рафінування зі впровадженням технології низькотемпературного дезодорування, а також встановлено раціональні умови нової

технології дезодорування. Розроблена технологія одночасно дає змогу покращувати окисний стан рослинних жирів за рахунок хімічних перетворень первинних та вторинних продуктів окиснення жирів.

В *шостому* розділі розглянуто превентивні методи захисту рослинних жирів від окисного псування – шляхом додавання рослинних антиоксидантів. Встановлені оптимальні умови вилучення антиоксидантів з рослинної сировини. Розроблена та запропонована методика одержання порівняльних даних ефективності одержаних екстрактів рослин як інгібіторів окиснення та проведено системне вилучення антиоксидантів з доступних в Україні рослинних джерел за запропонованою методикою. Доцільність використання антиоксидантів з рослинної сировини в технологіях жирів була доведена шляхом порівняльного аналізу їхнього впливу на кінетику окиснення жирів за різних температур та умов відносно окиснення в присутності дозволених концентрацій стандартного синтетичного антиоксиданту – бутілгідроксіанізолу. Доведена технологічна перевага використання рослинних антиоксидантів навіть при однакових з синтетичним антиоксидантом кількостях. Доведена наявність синергетичних ефектів між токоферолами та одержаними екстрактами рослин, а також між екстрактами рослин та аскорбіновою кислотою.

В *сьомому* розділі розроблений швидкий метод визначення строків зберігання рослинних жирів. Метод дає змогу передбачувати строки зберігання жирів на широкому інтервалі температур зберігання. Також доведено, що користуючись дослідженням кінетики зміни анізидинових чисел в процесі низькотемпературного окиснення (28 °C) можна прогнозувати момент появи відчуття згіркнення – встановлена пряма кореляція між закінченням періоду індукції за даними анізидинових чисел та різкою зміною органолептики рослинних жирів. З метою поліпшення окисного стану вже окиснених жирів набула подовження концепція хімічних перетворень продуктів окиснення жирів за рахунок введення безпечних речовин. В результаті розроблена низка методів вилучення продуктів окиснення зі складу рослинних жирів. В роботі доведено, що збільшення вмісту гідропероксидів, альдегідів та кислотних груп призводить до збільшення вмісту ефірів 3-MCPD в

соняшниковій олії в результаті її дезодорування, тобто доведено, що продукти окиснення жирів є попередниками утворення 3-MCPDE. Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю продуктів окиснення, кислотністю олії та кількістю ефірів гліцидолу, які утворились в результаті дезодорування соняшnikової олії.

Ключові слова: рослинний жир, соняшnikова олія, дезодорування, гідратування, сенсорні характеристики, окиснення, антиоксидант, період індукції, продукти окиснення, лецитин, дезодораційний дистилят.

Список наукових праць здобувача за темою дисертації:

1. Demydova A., Gladkyj F., Aksonova O., Molchenko S. A study of the influence of calcium acetate on the process of sunflower oil degumming. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. № 29(2). P. 301-311. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.217685>
2. Demydova A., Levchuk I., Aksonova O., Molchenko S., Demidov I. Comparison of acid degumming methods and their influence on the formation of 3-MCPD-esters and glycidyl esters in sunflower oil deodorization. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. № 4. P. 50-57. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>
3. Демидова А.О., Гладкий Ф.Ф., Березка Т.О. Сучасні способи гідратування рослинних олій: аналітичний огляд. *Innov Biosyst Bioeng*. 2021. № 5(2). P. 105–116. <https://doi.org/10.20535/ibb.2021.5.2.227359>
4. Demydova A., Aksonova O., Molchenko S., Hladkyi F. Research on a new approach to low-temperature deodorization and its effect on oxidative deterioration of fish oil. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. № 29(4). P. 639-649. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.238356>
5. Demydova A., Levchuk I., Yevlash V., Aksonova O., Foshchan A. Impact of Oxidation Products and Other Precursors on the Content of 3-MCPD and Glycidol Esters in Deodorized Sunflower Oil. *Food Science and Technology*. 2022. № 16(1), P. 50-57. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>
6. Demydova A., Nosenko T., Bahmach V., Shemanska E., Molchenko S. Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*. 2021. № 10(3). P. 552-563. <https://doi.org/10.24263/2304-974X->

2021-10-3-9

7. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O., Kameneva, N. Antioxidant activity of plants extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. № 16(3). P. 55-64.

<https://doi.org/10.15673/fst.v16i3.2514>

8. Demydova A., Yevlash V., Aksonova O., Priss O. Study of ways to reduce the viscosity of sunflower lecithin. *Food science and technology*. 2023. № 17(1). P. 4-11.

<https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2557>

9. Demydova A., Molchenko S., Berezka T., Piven O., Chumak O., Aksonova O. Obtaining antioxidants from food industry waste and their use in fats. *Food science and technology*. 2023. № 17(2). P. 32-40. <https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2563>

10. Демидова А.О., Демидов І.М., Півень О.М. Показники окисненості жирів. Проблеми і рішення. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2011. № 21. С.164-169.

11. Demydova A., Aksenova O., Demidov I. Determination of the sunflower oil storage period by the accelerated method. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2015. № 1. С. 387–392.

12. Демидова А.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2015. № 44. С. 15–19.

13. Демидова А.О., Шульга Є.М., Шеманська Є.І. Дослідження характеристик та окиснювальної стабільності рижієвої олії з наступним купажуванням. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2016. № 19. С. 70 -75.

14. Демидова А.О., Аксенова О.Ф., Кіндрашина А.С., Березка Т.О. Встановлення характеру спільного антиоксидантного впливу токоферолів та флавоноїдів на процес окиснення олій. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2016. № 2. С. 387–393.

15. Demydova A., Nosenko T., Shemanska E., Molchenko S. Conditions for the obtaining of tocopherols from deodorizing distillates of sunflower oil. *Ukrainian Journal of Food Science*. 2019. № 7(2). P. 198–207. <https://doi.org/10.24263/2310-1008-2019-7-2-4>
16. Демидова А.О., Касьяненко Л.М., Демидов І.М., Мольченко С.М. Використання епоксидованої соняшникової олії для одержання біомастильних матеріалів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів*. 2020. № 6(1360). С. 61–65. <https://doi.org/10.20998/2220-4784.2020.06.09>
17. Demydova A., Piven O., Aksonova O. Degumming of sunflower oil with degumming agents based on flour. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2020. № 2(32). С. 173–183. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4371110>
18. Демидова А.О., Мольченко С.М., Левчук І.В., Носенко Т.Т. Вміст МСРD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 27(1). С. 135–150. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-1-15>
19. Демидова А.О., Носенко Т.Т., Левчук І.В. Вплив окремих стадій рафінування на вміст МСРD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованих оліях і методи його зменшення. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 23(3). С. 122–134. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-3-15>
20. Демидова А.О. Гладкий Ф.Ф., Шеманська Є.І. можливості дезодорування соняшникового лецитину. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 27(4). С. 199–208. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-4-20>
21. Демидова А.О. Дослідження зв'язку між кінетикою окиснення та погіршенням сенсорних характеристик рослинних олій. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2021. № 4(112). С. 89–99. [https://doi.org/10.31521/2313-092X/2021-4\(112\)-9](https://doi.org/10.31521/2313-092X/2021-4(112)-9)

22. Демидова А.О., Носенко Т.Т. Дослідження антиоксидантної активності рослинної сировини із ягідних культур. *Наукові праці НУХТ*. 2022. № 28(1). С. 175–186. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2022-28-1-17>.
23. Демидова А.О., Шеманська Є.В., Носенко Т.Т. Дослідження ефективності ферментативного екстрагування рослинних антиоксидантів. *Наукові праці НУХТ*. 2023. № 29(4). С. 137-147. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2023-29-4-13>
24. Демидова А.О. Пат. 142238, МПК (2020.01) C11B3/00. Спосіб одержання гідратованої рослинної олії та фосфатидного концентрату зниженої в'язкості; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911230 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10
25. Демидова А.О. Чернобаев Д.С. Пат. 142239 МПК (2020.01) C07D311/72. Спосіб одержання концентрату токоферолів з соняшникового дезодораційного дистиляту; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911220 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10.
26. Демидова А.О., Демидов І.М., Калішевська Н.В. Вплив різноманітного жирно-кислотного складу олій на період індукції при їх окисненні. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «*Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей*». – К.: НУХТ, 2012. – С. 87.
27. Демидова А.О., Демидов І.М., Сіротенко Д.О. Способи прогнозування строків зберігання харчових продуктів. Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «*Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2015p*». – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 238.
28. Демидова А.О., Кіндрашина А.С. Дослідження вибіркового інгібуючого впливу токоферолу. Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції «*Масложировая отрасль: технологии и рынок*». 2016. Київ.
29. Демидова А.О., Кириченко Д.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції «*Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта*

MicroCAD 2016p».–Харків: НТУ «ХПІ», 2016.– С. 261.

30. Демидова А.О., Шалімов П.І. Розробка методу визначення вмісту карбонільних сполук в жирах та оліях. Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2017p»*.–Харків: НТУ «ХПІ», 2017. Ч. II. С. 296.

31. Демидова А.О., Давидкін Р.О., Демидов І.М. Видалення кисневмісних сполук з рослинних олій на стадії рафінації. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції»*.– К.: НУХТ, 2018. – С. 257-259.

32. Демидова А.О., Безкровна К.В. Розробка способів регенерації фритюрних жирів. Матеріали семінару *«Актуальні аспекти розвитку харчових технологій, торгівлі, готельно-ресторанного та туристичного бізнесу»*. –Х.: Харківський торговельно-економічний інститут Київського Національного Торговельно-економічного університету, 2018. – С. 12.

33. Демидова А.О., Сорочук М.С. Розробка технології низькотемпературної дезодорації рослинних олій. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції»*.– К.: НУХТ, 2018. - С. 252-254.

34. Демидова А.О., Сорочук М.С. Дослідження умов проведення низькотемпературного дезодорування. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»*. – К.: НУХТ, 2019. – С. 409–410.

35. Демидова А.О., Шеманська Є.І., Андросова М.М. Утворення 2,3-МCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в рослинних оліях. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»*. – К.: НУХТ, 2019. – С. 410–412.

36. Демидова А.О. Ефективні технології гідратування. Матеріали III Міжнародної конференції *«Сучасні технології соєвої індустрії»*.–Київ: «Експерт Агро», 2019. – С. 20-23.

37. Демидова А.О. Від фосфатидного концентрату до лецитину. Особливості технологій. Матеріали III Міжнародної конференції *«Сучасні технології соєвої індустрії»*.—Київ: «Експерт Агро», 2019. – С. 42–45.

38. Демидова А.О. Черняк А.С., Березка Т.О. Встановлення особливостей зв'язку між продуктами окиснення та органолептичними характеристиками жирів в процесі їх зберігання. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р»*.—Харків: НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. – С. 135.

39. Демидова А.О., Мисяк Я.Р. Дослідження попередників утворення MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р»*.—Харків: НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. – С. 135.

40. Демидова А.О., Шеманська Є.І. Хімічне дезодорування рослинних олій. Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»*. – К.: НУХТ, 2022. С. 331-333.

ABSTRACT

Demydova A. O. Scientific and practical foundations of rational technology for purification and protection against oxidative spoilage of vegetable fats. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Technical Sciences on the specialty 05.18.06 "Technologies of fats, essential oils and perfumery and cosmetic products". National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, 2024.

The dissertation work is devoted to solving the problem of obtaining oil and fat products of increased quality and safety under the conditions of using resource-saving technologies. The key technological solutions are low-temperature deodorization, new hydration technologies, processing of sunflower phosphatide concentrates and deodorizing distillates, obtaining and using natural plant-based antioxidants, removing oxidation products from fats, and protecting deodorized fats from the formation of 3-chloro-1,2-propanediol esters and glycidol.

The scientific and technical problem of obtaining vegetable fats with improved quality and safety indicators is to confirm the concept outlined by the producer - the need to reduce high-temperature and other loads on fats in the process of their refining, as well as to pay more attention to the impact of oxidation products on the quality and safety of fats.

The aim of the dissertation is theoretical substantiation and development on a scientific basis of technologies for processing vegetable fats and protecting them from oxidative damage by using antioxidants and removing oxidation products.

The *object* of research are the processes of purification of vegetable fats (degumming, deodorization), spoilage of vegetable fats (oxidation, formation of toxic components) and industrial processing of fats.

The *subject* of research is the processes of degumming, deodorization, oxidation, formation of toxic components of sunflower, soybean, corn, olive, rapeseed, linseed oils, fish oil, processing of sunflower lecithin, deodorizing distillate.

The scientific novelty of the obtained results lies in the fact that, based on theoretical

and experimental research, the author for the first time:

- the proposed and experimentally confirmed scientific concept of the possibility of actively influencing the taste and smell of fats by carrying out reactions of conversion of aldehydes and ketones to acetals and ketals;

- the possibility of complete depersonalization of the smell and taste of sunflower, linseed and fish oils as a result of interaction with ethyl alcohol in the presence of an acid catalyst at a temperature of 90 °C was discovered and verified in practice;

- a proven possibility of completely changing the taste and smell profiles of soybean and mustard oils as a result of interaction with ethyl alcohol and an acid catalyst;

- the effect of reducing the content of oxidation products in fats (by 2-4 times the peroxide number), as well as eliminating the feeling of rancidity as a result of the interaction of fats with ethyl alcohol in the presence of an acid catalyst, was revealed;

- it was established that the use of citric and phosphoric acids at the stage of degumming of sunflower oil, in contrast to water degumming, leads to an increase in the content of 3-MCPD-esters and glycidol esters in deodorized oil;

- proven possibility of deodorizing and reducing the color intensity of sunflower lecithin by treating it with ethyl alcohol;

- the kinetic parameters of sunflower oil oxidation in the presence of sunflower deodorizing distillate and tocopherol concentrates based on it were established. The rate constant of the reaction between the inhibitor (concentrate of tocopherols obtained by the adsorption of tocopherols of sunflower deodistillate on activated carbon) and the peroxide radical was determined by calculation and graphical methods - $K_7 = 0,94 \cdot 10^6 \text{ l/mol} \cdot \text{s}$;

- comparative data on the antioxidant activity of substances obtained by water-alcohol extraction from plants of Ukrainian origin were determined. The obtained antioxidants are ranked according to their effectiveness in inhibiting the oxidation of sunflower oil: lemon balm herb (AOA=2,91) > spirea herb (2,75) > burdock root (2,72) > blackberry bark (2,58) > viburnum bark (2,53) > blackberry leaves (2,37) > blackberry shoots (2,32) > blueberry bark (2,24) > blueberry shoots (2,20) > thyme herb (2,11) > raspberry bark (2,11) > blueberries leaves (2,05) > raspberries leaves (2,01) > viburnum leaves (1,99) > marigolds

flowers (1,99)> oak bark (1,96)> mountain ash (1,88)> blueberries fruits (1,86)> black currant leaves (1,82)> nettle leaves (1,77)> mountain ash (1,77)> rosemary leaves (1,75)> echinacea flowers (1,69) > parsley (1,67) > arugula (1,65) > viburnum fruit (1,61) > raspberry fruit (1,60) > blackcurrant fruit (1,56) > mint pepper leaves (1,50) > chamomile (1,48)> dill (1,41). The antioxidant activity of butylhydroxyanisole under the same conditions and concentration (0,2 g/kg) is 1,69;

- the determined synergistic effect of inhibition of sunflower oil oxidation between water-ethanol extracts of some plants and tocopherols of sunflower oil, which in % ($\Delta\tau$) was: for oak bark – 32,3; for nettle – 25,8; for peppermint – 3,2; for calendula – 38,7; for blueberry shoots – 48,4. The proven effect of synergism between ascorbic acid and substances extracted from potato peel, onion peel, and tomato peel, which is 38,6; 27,3 and 47,7%, respectively;

- the possibility of quickly determining the shelf life of vegetable fats by establishing the dependence of the rate of self-initiation of fats on temperature at elevated temperatures and extrapolating data to low ones has been proven;

- the presence of a direct correlation between the appearance of a rancid feeling in vegetable fats and the end of the induction period determined by the change in anisidine numbers was determined;

- proven possibility of removing part (50-99%) of hydroperoxides, aldehydes and epoxides from fats as a result of interaction with the following reagents: ammonia or urea in the presence of sulfuric acid; aqueous solutions of sucrose and fructose; ammonium carbonate;

- it was experimentally confirmed that an increase in the content of hydroperoxides and aldehydes in sunflower oil leads to an increase in the content of 3-MCPD-esters as a result of deodorization, that is, it is proven that the products of fat oxidation are precursors of the formation of 3-MCPD-esters. On the contrary, no correlation was found between the number of oxidation products, the acidity of the oil and the number of glycidol esters, which were formed as a result of sunflower oil deodorization.

The practical significance of the obtained results for the oil and fat industry:

- a fundamentally new low-temperature method of fat deodorization was developed, the introduction of which in industry can reduce the cost of refining vegetable fats due to the use of significantly lower temperatures and simplification of equipment requirements. The totality of the obtained data will allow to expand the list of known green refining methods and to apply a less energy-intensive technology of fat deodorization, which at the same time increases the quality and safety of refined deodorized fats;

- the range of degumming agents has been expanded (mixtures of food acids, salts, etc.) have been determined, their use allows to reduce costs per stage and to obtain degumming sunflower oil with a low content of phospholipids and high-quality lecithin;

- a number of thinners capable of reducing the viscosity of sunflower lecithin were proposed, and their effective concentrations were determined. Together with the developed method of sunflower lecithin deodorization, this will allow to eliminate their main technological shortcomings and increase competitiveness in the world market of phospholipid products;

- two simple methods of obtaining tocopherol concentrates from sunflower deodorization distillate have been developed, which will increase the profitability of the oil deodorization stage. A technological scheme of the process was developed;

- an expanded assortment of the raw material base of fat antioxidants due to plants of Ukrainian origin. It was determined that the roots, leaves, bark of some plants, as well as the waste of the agro-industrial complex are sources of powerful antioxidants, which have higher antioxidant activity than the common synthetic antioxidant butylhydroxyanisole. Such results make it possible to use the waste of some agrotechnical productions and increase the profitability of these productions;

- a quick method for determining the shelf life of vegetable fats has been developed, which allows predicting the shelf life in a wide range of temperatures, does not require significant costs of reagents, reduces the time for research, etc., its implementation will allow optimizing such research and costs;

- highly effective methods of reducing the content of oxidation products in fats have been developed, which allow removing 50–99% of oxygen-containing substances from

fats. Their implementation will make it possible to produce oil and fat products with an extended shelf life or to restore the quality of already oxidized fats;

- it was established that oxidation products and acids are precursors to the formation of 3-MCPD-esters. These data will make it possible to increase the safety of oil and fat products, which, as a result, will contribute to the preservation of the nation's health.

The technical novelty of the developments is protected by two patents of Ukraine.

The main results of the work have been implemented at: TOB "KAPPO OIL" (Kirovohrad Region, Kropyvnytskyi), PF "Feu" (Kharkiv), PRJSC "Novodolazhsky Molokozavod" (Nova Vodolaga, Kharkiv Region), LLC "Nika-Company 2015" (Kharkov).

In the *first* chapter of the dissertation, an analysis of the world scientific information field was carried out. The main shortcomings of fat processing technologies and products of the oil and fat industry of Ukraine have been identified. Modern data on the quantitative and qualitative composition of the odorous components of vegetable fats, ideas about which have changed significantly in recent years, are considered. The specifics of the degumming process are analyzed, the conclusions relate to promising technological solutions. The impact of the deodorization stage on quality and safety indicators of vegetable fats is considered. The data obtained to date on the recently discovered components of fats - MCPD and glycidol esters are grouped together, the causes of the formation of these substances and known ways of reducing their concentration in deodorized fats are considered. The causes and consequences of the main problem of the fat industry - the degradation of fats by oxidation - are considered in detail. The use of available natural antioxidants is one of the most effective ways to solve it. The task of finding available raw materials for the production of antioxidants today is to study and compare the antioxidant activity of plants, including those that grow on the territory of Ukraine.

In the *second* chapter, the structure of the organization of theoretical and experimental research on the topic of the dissertation is formed, the characteristics of the research objects, the list of the used standardized methods for establishing physico-chemical

indicators and indicators of the quality of fats are given. Developed methods of laboratory degumming, deodorization, research of taste and smell profiles of fats, separation of tocopherols from deodorizing distillate, stratification of wet gum are presented, a number of methods of establishing the causes of the formation of 3-MCPD and glycidol esters are proposed. The methods of researching the kinetics of fat oxidation and establishing the kinetic parameters of oxidation were used. Methods of extraction and application of antioxidants from plant raw materials, obtaining data on antioxidant activity with the possibility of their comparison and the dimensions of synergistic effects of antioxidants are proposed. Chromatographic, electrophoretic, spectrometric, kinetic, structural-mechanical, sensory methods of analysis, etc. are involved. Statistical analysis was performed using Microsoft Office Excel 2010, 2019 and Mathcad Prime 6.0. Mathematical modeling was performed using the Python programming language and the Sklearn libraries for determining regression equations and Scipy for optimization.

In the *third* chapter, the mechanism of the fat degumming process is considered in view of the diversity of the fractional composition of phospholipids. The task of obtaining degumming sunflower oil with a low final content of phospholipids (less than 0.05% in terms of stereooolelecithin) was solved by finding a number of highly effective food degumming agents: calcium acetate, ammonium chloride, ammonium sulfate, a mixture of pea flour and citric acid, a mixture sodium chloride and citric acid. A patent was obtained for the method of hydration with calcium acetate.

The *fourth* chapter is devoted to the elimination of the main technological shortcomings of domestic sunflower lecithins - high viscosity and the presence of a specific taste and smell. A number of food thinners have been proposed and studied, the most effective of which completely eliminate the problem of plasticization of sunflower lecithins when small amounts of these substances are introduced. The possibility of deodorizing sunflower lecithins by using a food solvent capable of extracting most of the odorous substances of lecithin - ethyl alcohol - was proven. Another source of bioactive compounds, which today is a waste of the processing of vegetable fats - sunflower deodorizing distillate, was also used to valorize food waste from the processing stage. Two methods of obtaining

tocopherol concentrates on its basis, which meet the requirements for this type of product, have been developed. The proposed technological scheme for obtaining tocopherol concentrate from deodistillate, obtained a patent of Ukraine.

The *fourth* chapter identifies the main disadvantages of domestic sunflower lecithins - high viscosity and the presence of a specific taste and smell. In order to eliminate them, a number of food thinners have been proposed and studied, the most effective of which completely eliminate the problem of plasticization of sunflower lecithins when small amounts of these substances are added. The possibility of deodorizing sunflower lecithin by using a food solvent capable of extracting most of the odorous substances of lecithin - ethyl alcohol - was proven. The effect of deodorization is observed when adding $\geq 40\%$ ethyl alcohol in relation to the lecithin. Another source of bioactive compounds, which today is a waste of the processing of vegetable fats - sunflower deodorizing distillate, was also used to valorize food waste from the processing stage. Two simple methods of obtaining tocopherol concentrates on its basis, which meet the requirements for this type of product, have been developed. A proposed technological scheme for the separation of tocopherol concentrate from de-distillate, a patent of Ukraine was obtained.

The *fifth* chapter formulates and proves the concept of the possibility of active influence on the taste and smell of vegetable fats through chemical transformations of their main odorous companions - aldehydes and ketones. A rational technology for deodorizing sunflower, linseed oils, and fish oil has been developed. A fundamentally new approach to deodorization does not require the use of high temperatures, therefore it eliminates the main disadvantages of the existing deodorization technology: there is no formation of 3-MCPD-esters and glycidyl ethers, trans isomers of fatty acids, tocopherols to a greater extent remain in the oil, which theoretically will lead to an improvement its stability with respect to oxidative damage. The absence of the need to use hot steam and high temperatures leads to the simplification of equipment and a significant reduction in the cost of the deodorization stage. A new refining sequence with the introduction of low-temperature deodorization technology is proposed, and rational conditions of the new deodorization technology are also established. The developed technology simultaneously makes it

possible to improve the oxidation state of vegetable fats due to chemical transformations of primary and secondary products of fat oxidation.

In the *sixth* chapter, preventive methods of protecting vegetable fats from oxidative deterioration are considered - by adding vegetable antioxidants. Rational conditions for the extraction of antioxidants from plant raw materials have been established. Among the most effective sources of antioxidants available in Ukraine were considered and a systematic extraction of antioxidants was carried out according to the proposed method. A method of introducing hydrophilic antioxidants into hydrophobic systems and maintaining a stable state of the latter has been developed. The expediency of using antioxidants from vegetable raw materials in fat technologies was proven by a comparative analysis of their effect on the kinetics of fat oxidation at different temperatures and conditions relative to oxidation in the presence of permitted concentrations of the standard synthetic antioxidant - butylhydroxyanisole. The technological advantage of using plant antioxidants has been proven, even with the same amounts as synthetic antioxidants. The presence of synergistic effects between tocopherols and plant extracts, as well as between plant extracts and ascorbic acid, has been proven.

In the *seventh* chapter, a quick method for determining the shelf life of vegetable fats is developed. The method makes it possible to predict the shelf life of fats at a wide range of storage temperatures. It has also been proven that using the study of the kinetics of the change of anisidine numbers in the process of low-temperature oxidation (28 °C), it is possible to predict the moment of the appearance of the feeling of rancidity - a direct correlation has been established between the end of the induction period according to the data of anisidine numbers and a sharp change in the organoleptic properties of vegetable fats. In order to improve the oxidation state of already oxidized fats, the concept of the possibility of chemical transformations of fat oxidation products due to the introduction of safe substances is proposed and proven. The work proved that an increase in the content of hydroperoxides, aldehydes, and acid groups leads to an increase in the content of 3-MCPD esters in sunflower oil as a result of its deodorization, i.e. it is proven that the products of fat oxidation are precursors to the formation of 3-MCPD. On the contrary, no correlation

was found between the number of oxidation products, the acidity of the oil and the number of glycidol esters, which were formed as a result of sunflower oil deodorization.

Key words: vegetable fat, sunflower oil, deodorization, degumming, sensory characteristics, oxidation, antioxidant, induction period, oxidation products, lecithin, deodorizing distillate.

List of scientific works of the recipient by the topic of the dissertation:

1. Demydova A., Gladkyj F., Aksonova O., Molchenko S. A study of the influence of calcium acetate on the process of sunflower oil degumming. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. No. 29(2). R. 301-311. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.217685>

2. Demydova A., Levchuk I., Aksonova O., Molchenko S., Demidov I. Comparison of acid degumming methods and their influence on the formation of 3-MCPD-esters and glycidyl esters in sunflower oil deodorization. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. No. 4. R. 50-57. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>

3. A.O. Demydova, F.F. Gladkyi, T.O. Berezka. Suchasni sposoby hidratuvannia roslynnykh olii: analitychnyi ohliad. *Innov Biosyst Bioeng*. 2021. No. 5(2). R. 105–116. <https://doi.org/10.20535/ibb.2021.5.2.227359>

4. Demydova A., Aksonova O., Molchenko S., Hladkyi F. Research on a new approach to low-temperature deodorization and its effect on oxidative deterioration of fish oil. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. No. 29(4). R. 639-649. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.238356>

5. Demydova A., Levchuk I., Yevlash V., Aksonova O., Foshchan A. Impact of Oxidation Products and Other Precursors on the Content of 3-MCPD and Glycidol Esters in Deodorized Sunflower Oil. *Food Science and Technology*. 2022. No. 16(1), R. 50-57. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>

6. Demydova A., Nosenko T., Bahmach V., Shemanska E., Molchenko S. Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*. 2021. No. 10(3). R. 552-563. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2021-10-3-9>

7. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O., Kameneva, N. Antioxidant activity of plant extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. No. 16(3). R. 55-64. <https://doi.org/10.15673/fst.v16i3.2514>
8. Demydova A., Yevlash V., Aksonova O., Priss O. Study of ways to reduce the viscosity of sunflower lecithin. *Food science and technology*. 2023. No. 17(1). R. 4-11. <https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2557>
9. Demydova A., Molchenko S., Berezka T., Piven O., Chumak O., Aksonova O. Obtaining antioxidants from food industry waste and their use in fats. *Food science and technology*. 2023. No. 17(2). R. 32-40. <https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2563>
10. Demidova A.O., Demidov I.M., Piven O.M. Pokaznyky okysnenosti zhyriv. Problemy i rishennya. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskiy politekhnichnyi instytut"*. 2011. No. 21. S.164-169.
11. Demydova A., Aksenova O., Demidov I. Determination of the sunflower oil storage period by the accelerated method. *Visnyk Kharkivskoho derzhavnoho universytetu kharchuvannia ta torhivli*. 2015. No. 1. S. 387–392.
12. Demydova A.O. Vyznachennia stroku zberihannia olii pryskorenym metodom. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "KhPI"*. 2015. No. 44. S. 15–19.
13. Demydova A.O., Shulga E.M., Shemanska E.I. Doslidzhennia kharakterystyk ta oksyniuvanoi stabilnosti ryzhiievoi olii z nastupnym kupazhuvanniam. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "KhPI"*. 2016. No. 19. S. 70 -75.
14. Demydova A.O., Aksenova O.F., Kindrashina A.S., Berezka T.O. Vstanovlennia kharakteru spilnoho antyoksydantnoho vplyvu tokoferoliv ta flavonoidiv na protses okysnennia olii. *Visnyk Kharkivskoho derzhavnoho universytetu kharchuvannia ta torhivli*. 2016. No. 2. S. 387–393.
15. Demydova A., Nosenko T., Shemanska E., Molchenko S. Conditions for the obtaining of tocopherols from deodorizing distillates of sunflower oil. *Ukrainian Journal of Food Science*. 2019. № 7(2). P. 198–207. <https://doi.org/10.24263/2310-1008-2019-7-2-4>

16. Demydova A.O., Kasyanenko L.M., Demidov I.M., Molchenko S.M. Vykorystannia epoksydovanoyi soniashnykovoï oliï dlia otrymannia biomastylnykh materialiv. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "Kharkivskiy politekhnichnyi instytut"*. 2020. No. 6(1360). S. 61–65. <https://doi.org/10.20998/2220-4784.2020.06.09>
17. Demydova A., Piven O., Aksonova O. Degumming of sunflower oil with degumming agents based on flour. *Prohresyvni tekhnika ta tekhnolohii kharchovykh vyrobnytstv restorannoho hospodarstva i torhivli*. 2020. No. 2(32). S. 173-183. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4371110>
18. Demydova A.O., Molchenko S.M., Levchuk I.V., Nosenko T.T. Vmist MCPD-efiriv i efiriv hlytsydolu v oliino-zhyrovikh produktakh. *Naukovi pratsi Natsionalnoho universytetu kharchovykh tekhnolohii*. 2021. No. 27(1). S. 135–150. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-1-15>
19. Demydova A.O., Nosenko T.T., Levchuk I.V. Vplyv okremykh stadii rafinuvannia na vmist MCSP-efiriv ta efiriv hlytsydolu v dezodorovanykh oliiakh i metody yoho zmenshennia. *Naukovi pratsi Natsionalnoho universytetu kharchovykh tekhnolohii*. 2021. No. 23(3). S. 122-134. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-3-15>
20. Demydova A.O., Hladkyi F.F., Shemanska E.I. Mozhlyvosti dezodoruvannia soniashnykovoho letsytynu. *Naukovi pratsi Natsionalnoho universytetu kharchovykh tekhnolohii*. 2021. No. 27(4). S. 199–208. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-4-20>
21. Demydova A.O. Doslidzhennia zv'iazku mizh kinetykoiu okysnennia ta pohirshenniam sensorykh kharakterystyk roslynnykh olii. *Visnyk ahrarnoi nauky Prychornomor'ia*. 2021. No. 4(112). S. 89-99. [https://doi.org/10.31521/2313-092X/2021-4\(112\)-9](https://doi.org/10.31521/2313-092X/2021-4(112)-9)
22. Demydova A.O., Nosenko T.T. Doslidzhennia antyoksydantnoi aktyvnosti roslynnoi syrovyny iz yahidnykh kultur. *Naukovi pratsi NUKHT*. 2022. No. 28(1). S. 175–186. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2022-28-1-17>.

23. Demydova A.O., Shemanska E.V., Nosenko T.T. Doslidzhennia efektyvnosti fermentatyvnoho ekstrahuvannia roslynnykh antyoksydantiv. *Naukovi pratsi NUKHT*. 2023. No. 29(4). S. 137-147. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2023-29-4-13>

24. Demydova A.O. Pat. 142238, IPC (2020.01) C11B3/00. Sposib otrymannia hidratovanoi roslynnoi oliyi ta fosfatydnogo kontsentratu znyzhenoi v'iazkosti; zaiavnyk i patentovlasnyk Natsionalnyi tekhnichnyi universytet "KhPI". – No. zaiavky u201911230 vid 18.11.2019; opubl. 25.05.2020; Biul. No. 10

25. Demydova A.O., Chernobaiev D.S. Pat. 142239 IPC (2020.01) C07D311/72. Sposib otrymannia kontsentratu tokoferoliv z soniashnykovoho dezodoratsiinoho distiliatu; zaiavnyk i patentovlasnyk Natsionalnyi tekhnichnyi universytet "KhPI". – No. zaiavky u201911220 vid 18.11.2019; opubl. 25.05.2020; Biul. No. 10.

26. Demidova A.O., Demidov I.M., Kalishevskaya N.V. Vplyv riznomanitnoho zhyrno-kyslotnoho skladu olii na period induktsii pry yikh okysnenni. Materialy mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii "*Tekhnichni nauky: stan, dosiahnennia i perspektyvy rozvytku m'iasnoi, oliiezhirovoi ta molochnoi haluzei*". – K.: NUKhT, 2012. – S. 87.

27. Demidova A.O., Demidov I.M., Sirotenko D.O. Sposoby prohnouzuvannia strokiv zberihannia kharchovykh produktiv. Materialy XXIII Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "*Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika tekhnolohiia zdorov'ia osvita MicroCAD 2015r*". – Kharkiv: NTU "KhPI", 2015. – S. 238.

28. Demydova A.O., Kindrasyna A.S. Doslidzhennia vybirkovoho inhibuiuchoho vplyvu tokoferolu. Materialy IKh Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "*Maslozhirovaya otrasl: tekhnologii i rynek*". 2016. Kyiv.

29. Demydova A.O., Kyrychenko D.O. Vyznachennia stroku zberihannia olii pryskorenym metodom. Materialy XXIV Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "*Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika tekhnolohiia zdorov'ia osvita MicroCAD 2016r*". – Kharkiv: NTU "KhPI", 2016. – S. 261.

30. Demydova A.O., Shalimov P.I. Rozrobka metodu vyznachennia vmistu karbonilnykh spoluk v zhyrakh ta oliiak. Materialy XXV Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii "*Informatsiini tekhnologii: nauka, tekhnika tekhnolohiia*"

zdorov'ia osvita MicroCAD 2017r".–Kharkiv: NTU "KhPI", 2017. Ch. II. S. 296.

31. Demidova A.O., Davydkin R.O., Demidov I.M. Vydalennia kysnevnisnykh spoluk z roslynnykh oliy na stadiyi rafinatsii. Materialy VII-yi Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «*Naukovi problemy kharchovykh tekhnolohii ta promyslovoi biotekhnolohii v konteksti Yevrointehratsii*».– K.: NUKht, 2018. – S. 257-259.

32. Demydova A.O., Bezkrivna K.V. Rozrobka sposobiv reheneratsii frytirnykh zhyriv. Materialy seminaru «*Aktualni aspekty rozvytku kharchovykh tekhnolohii, torhivli, hotelno-restorannoho ta turystychnoho biznesu*». –Kh.: Kharkivskiy torhovelnno-ekonomichnyi instytut Kyivskoho Natsionalnogo Torhovelnno-ekonomichnogo universytetu, 2018. – S. 12.

33. Demydova A.O., Sorochuk M.S. Development of technology of low-temperature deodorization of vegetable oils. Materials of the 7th International Scientific and Technical Conference "*Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration*". - K.: NUHT, 2018. - P. 252-254.

34. Demydova A.O., Sorochuk M.S. Doslidzhennia umov provedennia nyzkotemperaturnoho dezodoruvannia. Materialy VIII Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «*Naukovi problemy kharchovykh tekhnolohii ta promyslovoi biotekhnolohii v konteksti yevrointehratsii*». – K.: NUKht, 2019. – S. 409–410.

35. Demydova A.O., Shemanska E.I., Androsova M.M. Utvorennia 2,3-MCPD-efiriv i efiriv hlytsydolu v roslynnykh oliiakh. Materialy VIII Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «*Naukovi problemy kharchovykh tekhnolohii ta promyslovoi biotekhnolohii v konteksti yevrointehratsii*». – K.: NUKht, 2019. – S. 410–412.

36. Demydova A.O. Efektyvni tekhnolohii hidratuvannia. Materialy III Mizhnarodnoi konferentsii «*Suchasni tekhnolohii soievoi industrii*».–Kyiv: "Ekspert Agro", 2019. – S. 20-23.

37. Demydova A.O. Vid fosfatydnoho kontsentratu do letsytynu. Osoblyvosti tekhnolohii. Materialy III Mizhnarodnoi konferentsii «*Suchasni tekhnolohii soievoi industrii*».–Kyiv: "Ekspert Agro", 2019. – S. 42–45.

38. Demydova A.O. Chernyak A.S., Berezka T.O. Vstanovlennia osoblyvostei

zviazku mizh produktamy okysnennia ta orhanoleptychnymy kharakterystykamy zhyriv v protsesi yikh zberihannia. Materialy XXIX Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «*Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika tekhnolohiia zdorov'ia osvita MicroCAD 2021r*».–Kharkiv: NTU «KhPI», 2021. Ch. II. – S. 135.

39. Demydova A.O., Mysiak Y.R. Doslidzhennia poperednykiv utvorennia MCPD-efiriv i efiriv hlytsidolu v olliino-zhyrovyykh produktakh. Materialy XXIX Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi konferentsii «*Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika tekhnolohiia zdorov'ia osvita MicroCAD 2021r*».–Kharkiv: NTU «KhPI», 2021. Ch. II. – S. 135.

40. Demydova A.O., Shemanska E.I. Khimichne dezodoruvannia roslynnykh olii. Materialy KKhI Mizhnarodnoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii «*Naukovi problemy kharchovykh tekhnolohii ta promyslovoi biotekhnolohii v konteksti yevrointehratsii*». – K.: NUKht, 2022. – S. 331-333.

ЗМІСТ

	стор
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ, А ТАКОЖ ПСУВАННЯ ТА ЗАХИСТУ ВІД ПСУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ.....	17
1.1. Очищення жирів.....	17
1.2. Гідратування рослинних жирів.....	17
1.2.1. Механізм гідратування. Вміст фосфоліпідів в оліях.....	19
1.2.2. Способи гідратування.....	22
1.2.3. Зв'язок між умовами гідратування і отриманням якісного лецитину	30
1.3. Дезодорування.....	30
1.3.1. Якість та безпека дезодорованих жирів.....	32
1.3.1.1. Проблема зменшення кількості біологічно активних компонентів рослинних жирів під час дезодорування.....	36
1.3.1.2. Проблема утворення транс-жирів та продуктів глибокого окиснення під час дезодорування рослинних жирів.....	38
1.3.1.3. Проблема утворення ефірів 3-монохлорпропан-1,2-діолу (3-MCPDE) та гліціолу (GE) під час дезодорування жирів.....	39
1.3.1.4. Вміст MCPDE та GE в різних жирах	40
1.3.1.5. Технології зменшення вмісту MCPDE та GE в дезодорованих жирах.....	48
1.3.2. Склад летких компонентів жирів, формування індивідуального запаху.....	52
1.3.2.1. Леткі соняшникової олії.....	53
1.3.2.2. Леткі риб'ячого жиру.....	56
1.3.3. Гіпотеза можливості низькотемпературного дезодорування жирів.....	60
1.4. Побічні продукти переробляння рослинних жирів.....	62
1.4.1. Одержання лецитину.....	62
1.4.2. Одержання токоферолів з дезодораційного дистиляту.....	67
1.5. Псування рослинних жирів.....	70
1.5.1. Причини та наслідки процесу окиснення рослинних жирів.....	70
1.5.2. Типи окиснення харчових жирів.....	71
1.5.3. Наслідки процесу окиснення жирів для організму людини.....	72
1.5.4. Антиоксиданти як основний прийом захисту жирів від окиснювального псування.....	73
1.5.4.1. Синтетичні антиоксиданти.....	74
1.5.4.2. Природні антиоксиданти.....	75
1.5.5. Методи вилучення антиоксидантів з рослинної сировини.....	76
1.5.6. Визначення строків зберігання рослинних жирів.....	78
Висновки до розділу 1.....	79
РОЗДІЛ 2. ОРГАНІЗАЦІЯ, ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	82

2.1. Загальна методика досліджень.....	82
2.2. Характеристика об'єктів та матеріалів досліджень.....	82
2.2.1. Характеристика об'єктів та матеріалів досліджень.....	84
2.2.2. Рослинна сировина.....	85
2.2.3. Інша жирова сировина.....	85
2.2.4. Додаткові речовини, які використовувались в дослідженнях.....	86
2.3. Стандартні методики, що використовувались в дисертаційній роботі.....	88
2.4. Методики гідратування.....	90
2.4.1 Кислотне гідратування та гідратування з використанням солей..	90
2.4.2. Методика «вичерпного» водного гідратування.....	91
2.4.3. Методика гідратування з борошном.....	91
2.4.4. Одержання фосфатидного концентрату в результаті гідратування.....	92
2.5. Методики дослідження утворення 3-MCPDE, GE.....	92
2.5.1. Методика лабораторного дезодорування гідратованої олії.....	92
2.5.2. Встановлення впливу кислотності олії на утворення 3-MCPD-E, GE..	93
2.5.3. Окиснення олії з метою дослідження впливу продуктів окиснення на утворення 3-MCPDE, GE.....	93
2.6. Методики, пов'язані з фосфатидним концентратом і гідрофузом....	93
2.6.1. Методики визначення в'язкості лецитинів.....	93
2.6.2. Методика дезодорування соняшникового лецитину.....	94
2.6.3. Органолептична оцінка лецитинів.....	95
2.6.4. Дослідження групового складу фосфоліпідів методом тонкошарової хроматографії.....	95
2.6.5. Методики розшарування фосфоліпідної емульсії.....	96
2.6.5.1. Розшарування фосфоліпідної емульсії під впливом хлориду натрію.....	96
2.6.5.2. Розшарування фосфоліпідної емульсії під впливом етилового спирту.....	96
2.7. Методики дослідження та обробки дезодораційних дистилятів.....	96
2.7.1. Методика розділу неомильних та омильних речовин ДД.....	96
2.7.2. Методика вилучення токоферолів зі застосуванням активованого вугілля.....	97
2.7.3. Визначення карбонільного числа ДД та концентрату токоферолів.....	97
2.8. Методики проведення лабораторного низькотемпературного дезодорування та визначення профілів смаку і запаху жирів.....	98
2.8.1. Низькотемпературне лабораторне дезодорування соняшникової олії.	98
2.8.2. Проведення циклу лабораторного рафінування соняшникової олії з впровадженням низькотемпературного дезодорування.....	99
2.8.3. Аналіз профілю смаку та запаху соняшникової олії та риб'ячих жирів	101
2.8.4. Проведення низькотемпературного дезодорування риб'ячих	

жирів.....	102
2.8.5. Лабораторне окиснення риб'ячого жиру.....	103
2.9. Методики зменшення вмісту продуктів окиснення в рослинних жирах	103
2.9.1. Методика зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні борошна.....	103
2.9.2. Методика зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні похідних амонію.....	103
2.9.3. Методика зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні цукрів.....	104
2.9.4. Методики зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні сечовини.....	105
2.10. Методики екстрагування антиоксидантів з рослинної сировини.....	106
2.10.1. Методика одержання АО з рослинної сировини шляхом екстракції АО водно-спиртовою сумішшю	106
2.10.2. Методика вилучення АО з відходів овочевих виробництв водно-спиртовими розчинами.....	106
2.10.3. Вилучення АО в умовах НВЧ-опромінення.....	108
2.10.4. Методика підготовки рослинної сировини до екстрагування.....	108
2.10.5. Методика ферментативного екстрагування.....	108
2.11. Методики дослідження окисного стану жирів та ефективності введених антиоксидантів.....	109
2.11.1. Методика дослідження кінетики окиснення жирів волюметричним методом.....	109
2.11.2. Методика визначення антиоксидантної активності АО.....	111
2.11.3. Визначення концентрації АО в жирі.....	113
2.11.4. Визначення константи швидкості обриву ланцюгів окиснення.....	113
2.11.5. Методика окиснення жирів при температурі 90 °С та доступі кисню	114
2.11.6. Методика визначення кінетики окиснення жирів за зміною вмісту гідропероксидів у нативних умовах.....	115
2.11.7. Встановлення характеру спільного впливу двох інгібіторів окиснення.....	115
2.11.8. Визначення появи відчуття згіркнення в процесі окиснення рослинних жирів.....	115
2.11.9. Видалення токоферолів з олії.....	116
2.11.10. Методика дослідження окисного стану жирів в результаті смаження у фритюрі.....	117
2.11.11. Одержання залежності між швидкістю ініціювання та швидкістю окиснення рослинних жирів при різних температурах дослідження.....	118
2.12. Статистична обробка результатів.....	120
Висновки за розділом 2.....	120

РОЗДІЛ 3. ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГІДРАТУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ.....	122
3.1 Дослідження кислотного гідратування.....	122
3.2. Дослідження можливого виведення НГФ в процесі водного гідратування.....	125
3.3 Дослідження гідратування з використанням високомолекулярних харчових сполук.....	128
3.4. Дослідження ефективності гідратування при застосуванні солей.....	133
3.4.1 Гідратування з ацетатом кальцію.....	133
3.4.2. Підвищення ефективності гідратування шляхом застосування хлориду натрію.....	140
3.4.3. Гідратування з сульфатом та хлоридом амонію.....	141
3.5. Вплив способу гідратування на утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу.....	143
Висновки за розділом 3.....	145
РОЗДІЛ 4. ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ОЧИЩЕННЯ ЖИРІВ.....	148
4.1 Одержання фосфатидних концентратів, які відповідають світовим вимогам до лецитинів.....	148
4.1.1. Зниження в'язкості фосфатидних концентратів.....	148
4.1.2 Дезодорування соняшникових фосфатидних концентратів.....	154
4.1.3. Дослідження способів розшарування фосфоліпідної емульсії.....	157
4.1.3.1. Розшарування при застосуванні солей.....	159
4.1.3.2 Розшарування фосфоліпідної емульсії з одночасним дезодоруванням при застосуванні етилового спирту.....	160
4.2. Перероблення дезодораційного дистиляту з метою одержання токоферолів та жирних кислот.....	162
4.2.1. Омилення деодистилляту та дослідження антиоксидантних властивостей неомилювального залишку.....	163
4.2.2. Дослідження адсорбції токоферолів деодистилляту на активованому вугіллі.....	166
4.2.2.1 Дослідження впливу одержаного концентрату токоферолів на процес окиснення жирів	167
4.2.2.2. Раціональний спосіб вилучення концентрату токоферолів.....	170
Висновки за розділом 4.....	172
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕЗОДОРУВАННЯ ЖИРІВ.....	175
5.1. Дослідження гіпотези можливості НТД соняшnikової олії	175
5.2. Дослідження НТД соняшnikової олії.....	180
5.3. Дослідження низькотемпературного способу зменшення інтенсивності смаку та запаху соєвої, лляної, гірчичної олій.....	183
5.3.1. Дослідження особливості реакції між альдегідами та етанолом...	185
5.3.2. Дослідження зміни сенсорних характеристик рослинних жирів під	

впливом НТД	188
5.4. Дослідження впливу низькотемпературного дезодорування на вміст продуктів окиснення та інші показники олій.....	191
5.5. Обговорення результатів НТД та його застосування в рафінуванні	195
5.6. Низькотемпературне дезодорування риб'ячого жиру.....	199
Висновки за Розділом 5.....	207
РОЗДІЛ 6. ЗАХИСТ ЖИРІВ ВІД ОКИСНОГО ПСУВАННЯ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ АНТИОКСИДАНТІВ З РОСЛИН.....	210
6.1. Дослідження доцільності застосування водно-спиртових сумішей для екстрагування АО та встановлення оптимальних умов цього процесу....	210
6.2. Запропонована методика порівняння одержаних АО за їх ефективністю.....	219
6.3. Пошук ефективних АО з рослинної сировини та дослідження їх впливу на кінетику окиснення жирів.....	220
6.4. Дослідження методів підвищення ефективності вилучення рослинних АО.....	226
6.4.1. Дослідження впливу мікрохвильового опромінення на процес екстрагування АО.....	226
6.4.2. Дослідження впливу на процес екстрагування АО рН екстрагенту.....	227
6.4.3. Дослідження ефективності ферментного екстрагування АО.....	229
6.5. Пошук синергетичних ефектів між АО різних типів.....	233
6.5.1. Дослідження сумарного ефекту інгібування процесу окиснення жирів поліфенолами та токоферолами.....	233
6.5.2. Дослідження сумарних ефектів аскорбінової кислоти та АО деяких рослин щодо інгібування окиснення рослинного жиру	236
6.6. Дослідження методу введення гідрофільних АО до жирів.....	239
6.7. Дослідження доцільності та ефективності використання одержаних рослинних АО в технологіях жирів.....	241
6.7.1. Дослідження кінетики окиснення соняшникової олії (за зміною ПЧ) в присутності одержаних АО	242
6.7.2. Порівняльне дослідження ефективності одержаних АО щодо гальмування окисних і гідролітичних процесів під час фритюрного смаження.....	243
6.7.3. Дослідження впливу АО, одержаних з відходів рослинництва на якісні показники соняшникової олії.....	245
6.7.4. Розроблення концепції доцільності застосування рослинних АО в технологіях жирів.....	246
Висновки за Розділом 6.....	247
РОЗДІЛ 7. ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНОГО ПСУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ.....	251
7.1. Розроблення швидкого методу визначення строків зберігання рослинних жирів.....	251
7.2. Пошук та дослідження способів зменшення вмісту в рослинних	

жирах продуктів окиснення.....	263
7.2.1. Адсорбційне очищення окисненої олії з використанням рослинних адсорбентів.....	263
7.2.2. Зменшення кількостей кисневмісних сполук в жирах в результаті реакції утворення ацеталей та кетаналей.....	264
7.2.3. Вплив похідних амонію на кисневмісні сполуки жирів.....	266
7.2.4. Вплив цукрів на кисневмісні сполуки жирів.....	268
7.2.5. Вплив гліцерину на кисневмісні сполуки жирів.....	269
7.2.6. Вплив амінів на кисневмісні сполуки жирів.....	270
7.2.7. Вплив сульфідів на кисневмісні сполуки жирів.....	272
7.3. Дослідження впливу продуктів окиснення на відчуття згіркнення рослинних жирів.....	274
7.4. Встановлення впливу продуктів окиснення на вміст 3-MCPD-ефірів, ефірів гліцидолу в дезодорованій соняшниковій олії	280
Висновки до розділу 7	283
ВИСНОВКИ.....	286
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	289
ДОДАТКИ	322
Додаток А Акт виробничого випробування технології.....	322
Додаток Б Акт виробничого випробування технології.....	323
Додаток В Акт виробничого випробування технології.....	325
Додаток Г Акт виробничого випробування технології.....	326
Додаток І Список опублікованих за темою дисертації праць.....	327

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ВНА – бутілгідроксіанізол (Е 320);
GE – ефіри гліцидолу;
3-MCPDE – ефіри 3-монохлорпропан-1,2-діолу;
2-MCPDE – ефіри 2-монохлорпропан-1,2-діолу;
VOCs – леткі речовини жирів;
АІБН – 2,2-азо-біс-ізо-бутіронітрил;
АО – антиоксидант;
АОА – антиоксидантна активність;
АФК – активні форми кисню;
АЧ – анізидинове число;
ДД – дезодораційний дистилят;
КЧ – кислотне число;
НГФ – фосфоліпіди, що не гідратуються;
НТД – низькотемпературне дезодорування;
ПАУ – поліциклічні ароматичні вуглеводні;
ПЧ – пероксидне число;
ПХБ – поліхлоровані біфеніли.

ВСТУП

В даний час перед олієжировою промисловістю встають принципово нові завдання, які вирішуються не тільки нарощуванням обсягів виробництва, але і вимагають якісно нових підходів і нових технологічних рішень. Основною задачею можна назвати випуск якісної та безпечної продукції. Виконання такої задачі вимагає глибокого розуміння змін, які відбуваються в жирах в процесі їх добування, переробляння та зберігання.

Переробляння рослинних жирів є складним багатостадійним процесом, який глибоко впливає на склад та характеристики рослинних жирів. Внесення змін в окремі стадії рафінування може не лише знизити собівартість продукції, але й дозволить суттєво змінити характеристики готового продукту.

Деградація харчової олії шляхом окиснення під час добування, переробляння, зберігання та використання давно визнана головною проблемою промисловості харчових олій. Окиснення харчової олії призводить до небажаного смаку, запаху, втрати поживних речовин та утворенню токсичних сполук. Існуючі способи переробляння жирів не забезпечують їхнього повного захисту від утворення продуктів окиснення, існуючі нормативні документи не реалізують задачу захисту населення від всіх типів продуктів окиснення, тому існує необхідність в розробці наукової концепції захисту жирів від окисного псування.

Все це обґрунтовує вибір теми й актуальність дисертаційного дослідження.

Узагальнення наукового, методологічного й економіко-маркетингового аналізу означених проблем дозволило сформулювати основну концепцію дисертаційної роботи, яка полягає в тому, що зменшення навантаження на рослинні жири у вигляді високих температур, агресивних реагентів, присутності токсичних компонентів тощо може призвести до зниження витрат на переробляння жирів та до покращення показників якості та безпеки жирів за умови розробляння відповідних зелених технологічних рішень. Це дозволить налагодити випуск конкурентоспроможної олійножирової продукції та розширити її асортимент.

Успішне здійснення означеної концепції передбачає проведення наукових досліджень в поєднанні з сучасною аналітичною методологією, математичного, фізичного, імітаційного моделювання, препаративної і аналітичної хроматографії.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ». Здобувачка як виконавиця окремих розділів брала участь у виконанні фундаментальних держбюджетних науково-дослідних робіт МОН України: «Наукове обґрунтування та удосконалення методів видобування і переробки жирів, одержання продуктів бродіння, напоїв та виноробства» (ДР № 0116U000880, 2016-2019 рр.); «Науково-практичні основи удосконалення технологій жирів, продуктів бродіння та бродильних виробництв» (ДР № 0119U002617, 2019 – 2022 рр.); «Удосконалення методів комплексної переробки олійно-жирової сировини, жирів та одержання продуктів бродіння» (ДР № 0123U103213, 2023 – 2026 рр.), затверджених МОН України як держбюджетні науково-дослідні роботи НТУ «ХПІ», а також у рамках фундаментальних держбюджетних НДР Українського науково-дослідного інституту олій та жирів Національної Академії аграрних наук «Теоретичні та експериментальні дослідження кінетики окиснення олій та жирів, розробка системи показників оцінки і методів визначення зі створення уніфікованої системи одиниць вимірювання» (ДР № 0108U002002, 2008 – 2010 рр.); «Теоретичні та експериментальні дослідження процесу окиснення жирів різноманітного жирно-кислотного складу, розробка системи показників окиснення і методів визначення» (ДР № 0108U002002, 2011–2015 р.).

Мета і завдання дослідження. Мета досліджень - теоретичне обґрунтування та розроблення на науковій основі технологій переробляння рослинних жирів та захисту їх від окисного псування шляхом застосування антиоксидантів та виведення продуктів окиснення.

Відповідно до поставленої мети визначено такі **завдання**:

- створити теоретичну базу можливості дезодорування жирів за суттєво менших температур, порівняно з традиційним дезодоруванням, заснованим на дистиляції одоруючих речовин жирів. Провести відповідні теоретичні та експериментальні дослідження та створити і впровадити у промисловість технологію низькотемпературного дезодорування;

- оцінити вплив низькотемпературного дезодорування на якісні

характеристики та показники безпеки жирів. Оцінити вплив стадії на цикл рафінування взагалі;

- розробити науково обґрунтовані високоефективні одностадійні методи гідратування рослинних жирів за умов застосування безпечних харчових гідратаційних агентів. Сформулювати концепцію взаємозв'язку стадії гідратування та якості фосфатидного концентрату, яка закладається на цій стадії. Запропонувати та дослідити комплексні гідратаційні агенти;

- запропонувати методи валоризації очищення рослинних жирів, а саме ресурсоощадного одержання конкурентоспроможних фосфоліпідних продуктів та антиоксидантів на основі дезодораційних дистилятів. Оцінити їх якісні та інші характеристики;

- провести системне оцінювання поширених на території України рослин-потенційних джерел потужних антиоксидантів. Створити методику порівнювальної оцінки перспективності використання цих рослин для подовження строків зберігання рослинних жирів;

- встановити ефективні умови вилучення рослинних антиоксидантів водно-спиртовим екстрагуванням. Провести аналіз ефективності застосування одержаних антиоксидантів в технологіях жирів;

- сформулювати концепцію захисту рослинних жирів від високих концентрацій ефірів 2,3-монохлорпропандіолу (2,3-MCPDE) та гліцидолу (GE). Визначити умови утворення підвищених кількостей цих ефірів, запропонувати і перевірити технологію, яка забезпечить одержання рослинних жирів з низьким вмістом MCPDE та GE;

- надати подальшого розвитку теоретичній базі можливості подовження строків зберігання жирів та покращення їхньої якості шляхом вилучення з їх складу первинних і/або вторинних продуктів окиснення шляхом хімічних перетворень цих речовин. Запропонувати безпечні та високоефективні реагенти. Провести відповідні дослідження та оцінити результати;

- запропонувати методи визначення строків зберігання рослинних жирів;

- сформулювати концепцію та запропонувати технологічні прийоми захисту рослинних жирів від окисного псування.

Обґрунтованість і науковість поставлених завдань засновується на аналізі публікацій сучасної світової наукової літератури, вивченні практичного досвіду розвинених країн, результатах теоретичних і експериментальних досліджень, виконаних на пошукових етапах роботи.

Об'єктом дослідження є процеси очищення рослинних жирів (гідратування, дезодорування), псування рослинних жирів (окиснення, утворення токсичних компонентів) та промислове переробляння жирів.

Предметом дослідження є процеси гідратування, дезодорування, окиснення, утворення токсичних компонентів соняшникової, соєвої, кукурудзяної, оливкової, ріпакової, лляної олій, риб'ячого жиру, переробляння соняшникового фосфатидного концентрату, дезодораційного дистиляту.

Методи досліджень. Використано стандартизовані та удосконалені фізичні, фізико-хімічні методики, задіяно хроматографічні, електрофоретичні, спектрометричні, кінетичні, структурно-механічні, органолептичні методи аналізу тощо. Використано прилади: газовий хроматограф Agilent 6890N, Agilent Technologies Spain, S.L., Madrid), газорідинний хроматомас-спектрометр Agilent 7890B/5977B з системою автоматизованої пробопідготовки на базі MPS Robotic; прикладні комп'ютерні програми, методи математичного моделювання та оптимізації зі статистичним обробленням результатів дослідження.

Наукова новизна дисертаційної роботи:

Внаслідок комплексу теоретичних і експериментальних досліджень розроблено та обґрунтовано перспективні наукові положення, висновки та рекомендації, які розкривають механізми задіяних процесів та розв'язують науково-прикладну проблему переробляння та захисту рослинних жирів від окисного псування:

- висунута та експериментально підтверджена наукова концепція можливості активного впливу на смак та запах жирів шляхом проведення реакцій перетворення альдегідів та кетонів на ацеталі та кетаналі;

- виявлена та перевірена на практиці можливість повного знеособлення запаху та смаку соняшникової, лляної олій, риб'ячого жиру в результаті взаємодії з етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору за температури 90 °C;

- доведена можливість повної зміни профілів смаку та запаху соєвої та гірчиної олій в результаті взаємодії з етиловим спиртом та кислотним каталізатором;

- виявлений ефект зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах (у 2-4 рази за пероксидним числом), а також усунення відчуття згіркнення в результаті взаємодії жирів з етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору;

- встановлено, що використання лимонної та фосфорної кислот на стадії гідратування соняшникової олії, на відміну від водного гідратування, приводить до збільшення вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованій олії;

- доведена можливість дезодорування та зменшення інтенсивності забарвлення соняшникового фосфатидного концентрату шляхом обробки його етиловим спиртом;

- встановлено кінетичні параметри окиснення соняшникової олії в присутності соняшникового дезодораційного дистиляту та концентратів токоферолів на його основі. Розрахунковим та графічним методами визначена константа швидкості реакції між інгібітором (концентратом токоферолів, одержаним адсорбцією токоферолів соняшникового деодистиляту на активованому вугіллі) і пероксидним радикалом – $K_7 = 0,94 \cdot 10^6$ л/моль·с;

- визначено порівняльні дані антиоксидантної активності речовин, одержаних водно-спиртовим екстрагуванням з рослин українського походження. Одержані антиоксиданти за їх ефективністю щодо гальмування окиснення соняшникової олії розташовуються в ряд: меліса трава (АОА=2,91) > спірея трава (2,75) > лопуху коріння (2,72) > ожини кора (2,58) > калини кора (2,53) > ожини листя (2,37) > ожини пагони (2,32) > чорниці кора (2,24) > чорниці пагони (2,20) > чебрець трава (2,11) > малини кора (2,11) > чорниці листя (2,05) > малини листя (2,01) > калини листя (1,99) > нагідки квіти (1,99) > кора дубу (1,96) > горобина чорноплідна (1,88) > чорниці плоди (1,86) > чорної смородини листя (1,82) > кропиви листя (1,77) > горобина звичайна (1,77) > розмарин листя (1,75) > ехінацея квіти (1,69) > петрушка (1,67) > рукола (1,65) > калини плоди (1,61) > малини плоди (1,60) > чорної смородини плоди (1,56) > м'ята перцева листя (1,50) > ромашка лікарська (1,48) > кріп (1,41). Антиоксидантна активність бутілгідроксіанізолу за тих же умов і концентрації (0,2 г

антиоксиданту/кг) дорівнює 1,69;

- визначений ефект синергізму гальмування окиснення соняшникової олії між водно-етанольними екстрактами деяких рослин та токоферолами соняшникової олії, який в % ($\Delta\tau$) склав: для кори дубу – 32,3; для кропиви – 25,8; для м'яти перцевої – 3,2; для календули – 38,7; для пагонів чорниці – 48,4. Доведений ефект синергізму між аскорбіною кислотою та екстрагованими з шкірки картоплі, лушпиння цибулі, томатної шкірки речовинами, який становить 38,6; 27,3 та 47,7 % відповідно;

- доведена можливість швидкого визначення строків зберігання рослинних жирів шляхом встановлення залежності швидкості самоініціювання жирів від температури при підвищених температурах та екстраполяції даних на низькі;

- визначено наявність прямої кореляції між появою в рослинних жирах відчуття згіркнення та завершенням періоду індукції, визначеного зміною анізидинових чисел;

- доведена можливість виведення з жирів частини (50 – 99 %) гідропероксидів, альдегідів та епоксидів у результаті взаємодії з наступними реагентами: аміаком або сечовиною в присутності сірчаної кислоти; водними розчинами цукрози та фруктози; амонієм вуглекислим;

- експериментально підтверджено, що збільшення вмісту гідропероксидів та альдегідів в соняшниковій олії приводить до збільшення вмісту 3-MCPD-ефірів в результаті дезодорування, тобто доведено, що продукти окиснення жирів є попередниками утворення 3-MCPD-ефірів. Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю продуктів окиснення, кислотністю олії та кількістю ефірів гліцидолу, які утворились в результаті дезодорування соняшникової олії.

Практичне значення одержаних результатів для олієжирової промисловості:

- розроблений принципово новий низькотемпературний метод дезодорування жирів, впровадження якого в промисловості може зменшити собівартість рафінування рослинних жирів внаслідок застосування суттєво менших температур та спрощення вимог до обладнання. Сукупність одержаних даних дозволить розширити перелік відомих методів зеленого рафінування та застосувати менш енергоємну технологію дезодорування жирів, яка водночас підвищує якість та безпечність рафінованих дезодорованих жирів;

- визначено низку доступних харчових гідратаційних агентів (сумішей харчових кислот, солей тощо), застосування дозволяє скорочувати витрати на стадію і одержувати гідратовану соняшникову олію з низьким вмістом фосфоліпідів та якісний фосфатидний концентрат;

- запропоновано ряд розріджувачів, здатних знижувати в'язкість соняшникового фосфатидного концентрату, визначені їхні ефективні концентрації. У сукупності з розробленим методом дезодорування соняшникового фосфатидного концентрату це дозволить усунути їх основні технологічні недоліки та підвищити конкурентоспроможність на світовому ринку фосфоліпідних продуктів;

- розроблено два простих способи одержання концентратів токоферолів з соняшникового дезодораційного дистиляту, що дозволить підвищити прибутковість стадії дезодорування олій. Розроблена технологічна схема процесу;

- розширений асортимент сировинної бази антиоксидантів жирів за рахунок рослин українського походження. Визначено, що коріння, листя, кора деяких рослин, а також відходи агропромислового комплексу є джерелами потужних антиоксидантів, що мають вищу за поширений синтетичний антиоксидант бутілгідроксіанізол антиоксидантну активність. Такі результати дають змогу використати відходи деяких агротехнічних виробництв та підвищити рентабельність цих виробництв;

- розроблено високоефективні методи зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах, які дозволяють вилучати 50–99 % кисневмісних речовин жирів. Їх впровадження дозволить випускати олієжирову продукцію з подовженим строком зберігання або відновлювати якість вже окиснених жирів;

- встановлено, що продукти окиснення та кислоти є попередниками утворення 3-MCPD-ефірів. Ці дані дозволять підвищити безпеку олійножирових продуктів що, в підсумку, сприятиме збереженню здоров'я нації.

Технічна новизна розробок захищена двома патентами України на корисну модель.

Основні результати роботи впроваджені: ТОВ «КАПРО ОЙЛ» (Кіровоградська обл., м. Кропивницький), ПФ «Феу» (м. Харків), ПРАТ «Нововодолазький молокозавод» (смт «Нова Водолага». Харківська обл.), ТОВ «Ніка-компані 2015» (м. Харків).

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах роботи і полягав у розробленні наукової концепції, плануванні і проведенні досліджень, опрацюванні, аналізі та узагальненні експериментальних даних, а також оформленні наукових висновків, основних публікацій за темою дисертаційної роботи. Обговорення та узагальнення результатів досліджень проведено спільно з науковим консультантом – професором Ф.Ф. Гладким.

Апробація роботи. Результати досліджень оприлюднювалися та обговорювалися на 35 наукових конференціях, у тому числі на 3-й, 4-й та 5-й Міжнародній науково-технічній конференції «Хімія та технологія жирів. Перспективи розвитку олійно-жирової галузі» (Дніпропетровськ, 2010; 2011; 2012 рр.), на 3-й Міжнародній Науково-технічній Конференції “Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м’ясної, олієжирової та молочної галузей” (Київ, НУХТ, 2014), на Міжнародних Науково-технічних Конференціях MicroCAD (Харків, НТУ «ХП», 2015; 2016; 2017; 2018; 2019; 2021; 2023 рр.), на VIII (Київ, 2015), IX (Київ, 2016) Міжнародних конференціях «Масложировая отрасль: технологии и рынок», на VII, VIII Міжнародних науково-технічних конференціях «Перспективи розвитку м’ясної, молочної та олієжирової галузей у контексті євроінтеграції» (Київ, 2018; 2019), III міжнародній конференції «Сучасні технології соєвої індустрії» (Дніпро, 2019), на XI Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції» (Київ, 2022).

Публікації. За результатами роботи опубліковано 40 наукових праць, серед яких 23 статті у фахових журналах і збірниках наукових праць, у т. ч. 9 – в наукових виданнях, що входять до науково-метричних баз Scopus та Web of Science, 15 матеріалів та тез доповідей на науково-практичних конференціях, 2 патенти на корисну модель.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 332 сторінки; з них 81 рисунок по тексту; 2 рисунка на 2 окремих сторінках; 69 таблиць по тексту; 9 таблиць на 14 окремих сторінках, список використаних джерел з 282 найменувань на 38 сторінках, 5 додатків на 10 сторінках.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ ОЧИЩЕННЯ, А ТАКОЖ ПСУВАННЯ ТА ЗАХИСТУ ВІД ПСУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ

1.1 Рафінування рослинних жирів

Більшість рослинних жирів сьогодні споживаються не у нативному вигляді (нерафіновані), а повинні відповідати умові нейтрального запаху та смаку, тобто не вносити власних сенсорних та інших характеристик у складні харчові продукти, які ми сьогодні споживаємо. До таких жирових продуктів відносяться рафіновані дезодоровані жири, майонези та інші жирові соуси, кулінарні, кондитерські, фритюрні жири тощо. З іншого боку рафіновані жири повинні відповідати високим стандартам якості та безпеки та характеризуватися високою біологічною цінністю. З необхідністю виконання цих часто суперечливих вимог пов'язана складність процесу очищення або рафінування жирів. Загальносвітовий тренд розробляння нових технологій рафінування полягає у застосуванні лише безпечних технологічних добавок, максимальному збереженні токоферолів, фітостеролів та інших біоактивних супутніх тригліцеролам речовин, зменшенні вмісту продуктів окиснення та токсичних продуктів рафінування.

1.2 Гідратування рослинних жирів

Першою стадією очищення рослинних жирів є гідратування. Гідратування – процес вилучення фосфоліпідів з олій за допомогою води або водних розчинів гідратаційних агентів. Цей процес відомий вже майже сторіччя: він був винайдений Боллманом у Німеччині в 1921 р. [1].

Фосфоліпіди є фізіологічно активними речовинами: незамінні для росту, розвитку та функціонування всіх соматичних кліток організму, є антиоксидантами, приймають участь в роботі нервової системи, печінка на 80 %, мозок на 60 % складаються з фосфоліпідів [2, 3]. Не дивлячись на численні позитивні фізіологічні функції фосфоліпідів їх видаляють зі складу жирів через негативний вплив, що вони

оказують на інші стадії рафінування. Молекули фосфоліпідів мають дифільну природу – гідрофільну частину («скелет» гліцерину та залишок фосфорної кислоти, етерифікованої азотною групою) та гідрофобну частину (два залишки жирних кислот), рис. 1.1. За рахунок наявності жирних кислот фосфоліпіди є жиророзчинними речовинами та вилучаються разом з нейтральним жиром зі складу олійного насіння пресуванням та екстракцією. Однак при додаванні до олії помітних кількостей води (більше 0,1 %) на її поверхні поступово концентруються фосфоліпіди, занурюючи свою гідрофільну частину всередину крапельок води. Асоційовані фосфоліпіди утворюють дисперсну фазу і завдяки своїй більшій щільності можуть бути відділені декантацією або центрифугуванням у вигляді так званої фосфоліпідної емульсії або гідрофузу. Однак цей процес не є селективним, суміш води та фосфоліпідів внаслідок наявності також і неполярних груп в молекулах фосфоліпідів вилучає помітну частину олії. Цією емульсією захоплюється олія приблизно у співвідношенні 1: 2 до фосфоліпідів – це так звані втрати нейтральної олії. За даними [4] проведення гідратування приводить до втрати 2,5% загальної кількості олії для сирової соєвої олії. Побічним продуктом цієї стадії є фосфатидний концентрат (лецитин), який одержують з фосфоліпідної емульсії шляхом випаровування під зниженим тиском з неї води.

Однак склад рослинних фосфоліпідів є різноманітним (рис. 1.1), не всі групи фосфоліпідів є гідрофільними, тобто виводяться в процесі водного гідратування (табл. 1.2). Розроблення технологій гідратування спрямоване на максимально повне виведення фосфоліпідів, а також одержання якісного лецитину. Не дивлячись на відносну простоту стадії гідратування, її поширеність, накопичений людством досвід її проведення, залишаються питання, пов'язані з постійним підвищенням вимог до гідратованої олії, лецитину, вимог до екологічності виробництва, економії ресурсів тощо.

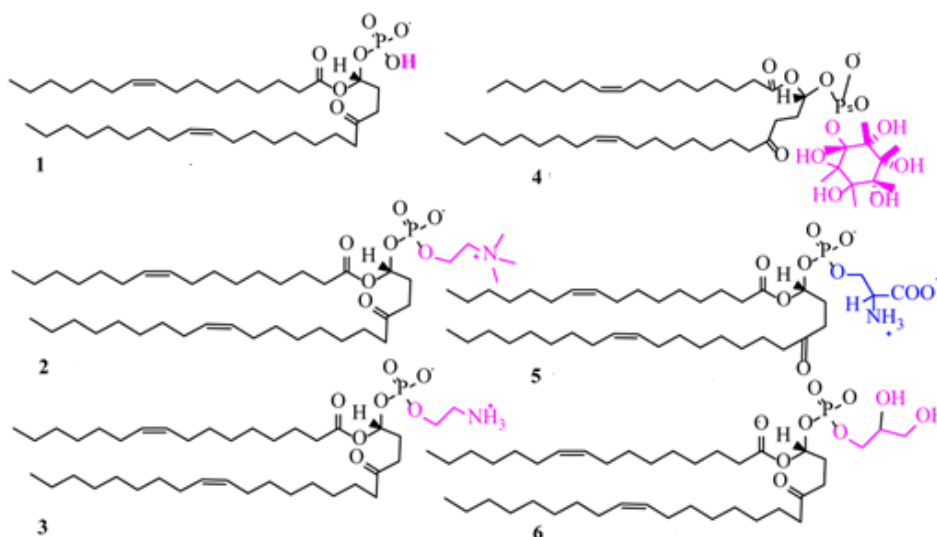


Рисунок 1.1 – Різновиди рослинних фосфоліпідів [5], де 1 – фосфатидна кислота, 2 – фосфатиділхолін, 3 – фосфатиділетаноламін, 4 – фосфатиділінозитол, 5 – фосфатиділсерін, 6 – фосфатиділгліцерол

1.2.1. Механізм гідратування. Вміст фосфоліпідів в оліях

Рослинні жири характеризуються різним вмістом фосфоліпідів (колонка 2 табл. 3.1), різним співвідношенням групового складу фосфоліпідів (колонки 4 – 8 табл. 3.1). Важливим для проведення гідратування є не тільки ці характеристики олій, але й кількість металів, вміст яких корелюється з кількістю фосфоліпідів, що не гідратуються (НГФ) – колонка 3 табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Вміст фосфоліпідів у олійному насінні та їх фракційний склад [6]

Олія	Вміст фосфору (г/кг)	Вміст металів (Ca+Mg+Fe), мг/кг	Фосфатиділхолін	Фосфатиділетаноламін	Фосфатиділінозитол	Фосфатидна кислота	Лізофосфоліпіди
Соєва олія після еспандеру	800-1200	160-250	37	24	20	13	6
Олія з соєвих пластівців	600-1000	110-210	33	26	18	18	5
Рапсова	400-800	160-300	28	16	17	33	9
Соняшникова	200-400	60-200	43	16	2	16	-
Пресова рапсова	200-400		6	13	4	71	6
Екстракційна рапсова	600-1200		25	16	16	32	11

Пресовані олії містять суттєву меншу кількість фосфоліпідів, металів, НГФ.

Більшість груп фосфоліпідів є цвіттер-іонами, тобто мають негативний заряд на залишку фосфорної кислоти (рис. 1.1) та позитивний заряд на амінній групі. При певних значеннях рН вони утворюють внутрішню сіль, при цьому переходять в форму, що не гідратується.

Найвищою гідрофільністю характеризується фосфатиділхолін – найбільш цінна за технологічними та фізіологічними властивостями група фосфоліпідів. Внаслідок досить далекого розміщення позитивного та негативного заряду в її молекулі (рис. 1.1) фосфатиділхолін не утворює внутрішню соль при будь-яких значеннях рН та завжди є гідрофільним. Численні дослідження негідратованих фосфоліпідів (НГФ) не знаходили в їх складі фосфатиділхолін [7].

Фосфатиділінозитол містить негативно заряджену групу, яка дісоціює при нейтральному рН та втрачає свій негативний заряд при значеннях рКа нижче 3,5 (як і молекула фосфатиділхоліну). Тому в кислому середовищі фосфатиділінозитол не має заряду і характеризується лише маленьким дипольним моментом (табл. 1.2) [7]. Однак молекула фосфатиділінозиту містить п'ять вільних гідроксильних груп на фрагменті інозиту (рис. 1.1), що робить її високогідрофільною. Фосфатиділінозитол, як і фосфатиділхолін повністю виводиться в процесі водного гідратування (в умовах достатньої кількості води, змішування фаз, тощо).

Фосфатиділетаноламін та фосфатидну кислоту слід вважати фосфоліпідами, що частково гідратуються. Фосфатиділетаноламін в нейтральному середовищі є цвіттер-іоном. Негативно заряджений кисень на залишку фосфорної кислоти знаходиться досить близько до позитивно зарядженого азоту аміногрупи (рис. 1.1), дипольний момент молекули стає зовсім маленьким, утворюється внутрішня сіль і фосфатиділетаноламін не гідратується. При підвищенні рН молекула фосфатиділетаноламіну втрачає позитивний заряд і стає гідрофільною, при зниженні рН, молекула втрачає негативний заряд і також стає гідрофільною (табл. 1.2) [8].

Ствердження, що фосфатидна кислота не є гідрофільною і знаходиться у складі лише негідрофільних фосфоліпідів (НГФ) не є вірним. Вона входить до складу

лецитинів, одержаних водним гідратуванням [8-10]. Під впливом води молекула фосфатидної кислоти залишає олію, імовірно, за наступним механізмом: вона містить два довгих жирнокислотних «хвости» (рис. 1.1), є ліпофільною і не виводиться з олії. При нейтральному рН частина фосфатидної кислоти дисоціює і утворює монокалієву або мононатрієву сіль. Калій/натрій слабо пов'язаний з фосфатидною кислотою, тому молекула має суттєвий дипольний момент і, відповідно, є гідрофільною [8].

Фосфатидна кислота стає повністю гідрофільною в лужному середовищі (несе вже подвійний негативний заряд атомів кисню) та може бути виведена з олії під час лужної нейтралізації (при ефективному проведенні нейтралізації) у вигляді дінатрієвої солі фосфатидної кислоти разом з милом [7].

Таблиця 1.2 – Здатність до гідратації різних груп гліцерофосфоліпідів [7]

Групи фосфоліпідів	рН		
	Кисле середовище	Нейтральне середовище	Лужне середовище
Фосфатиділхолін	Гідратується (+)	Гідратується (+)	Гідратується (+)
Фосфатиділінозитол	Гідратується (+)	Гідратується (+)	Гідратується (+)
Фосфатиділетаноламін	Негативний заряд молекули Гідратується (+)	Цвіттер-іон Частково гідратується (±)	Позитивний заряд молекули Гідратується (+)
Фосфатидна кислота	Нейтральна молекула Не гідратується (-)	Негативний заряд гідратується (+)	Подвійний негативний заряд гідратується (+)
НГФ (солі кальцію або магнію та фосфатидної кислоти)	Не гідратується (-)	Не гідратується (-)	Гідратується (+)

Солі фосфатидної кислоти з кальцієм або магнієм не виводяться в процесі водного гідратування і складають найбільш суттєву групу НГФ. Основні іони металів, що входять до НГФ – це кальцій та магній. Для виведення НГФ з олій необхідне використання водних розчинів гідратуючих агентів, які здатні (наприклад, сильні кислоти) витіснити більш слабку фосфатидну кислоту з солей кальцію та магнію. Найбільшу схильність до утворення солей з полівалентними металами

(перш за все це кальцій, магній та залізо) має фосфатидна кислота. Далі – фосфатиділінозитол та фосфатиділетаноламін (утворюють солі при високих рівнях вмісту металів) [9]. Не всі солі фосфоліпідів з металами відносяться до НГФ. У табл. 1.3 наведено результати цікавого дослідження вмісту металів до та після проведення гідратування олій водою [9]. З даних табл. 1.3 видно, що майже всі іони лужних металів були видалені з сирової олії шляхом водного гідратування, але вміст іонів лужноземельних металів лише дещо зменшився. Однак існує точка зору, що всі групи фосфоліпідів є гідрофільними, але гідратуються за різний час, тобто процес гідратування є кінетично контрольованим [10]. Згідно з іншою теорією кожен фосфоліпід характеризується певним коефіцієнтом розподілу між водою і олією. Фосфоліпід, що легко гідратується (наприклад, фосфатиділхолін) має коефіцієнт розподілу, що вказує на перевагу для водної фази. Коефіцієнт розподілу НГФ вказує на їх спорідненість з жирною фазою [9], тобто розглядається термодинамічна теорія гідратування.

Таблиця 1.3 – Вміст металів в оліях до та після водного гідратування, мг/кг [9]

Елемент	Рапсова олія		Соєва олія	
	До гідратування	Після	До гідратування	Після
P	37,2	6,6	18,0	2,4
Ca	8,7	3,9	1,2	0,8
Mg	4,1	1,0	2,3	0,7
Fe	0,03	0,02	0,04	0,02
K	5,8	0,3	6,0	0,3
Na	0,1	0,0	0,2	0,0

1.2.2. Способи гідратування

На сьогоднішній день розроблено величезну кількість способів гідратування, які відрізняються теоретичним підходом, складом гідратаційних агентів, апаратурним оформленням, режимами гідратування тощо. Загальна схема найбільш поширених сьогодні способів гідратування зображена на рис. 1.2.

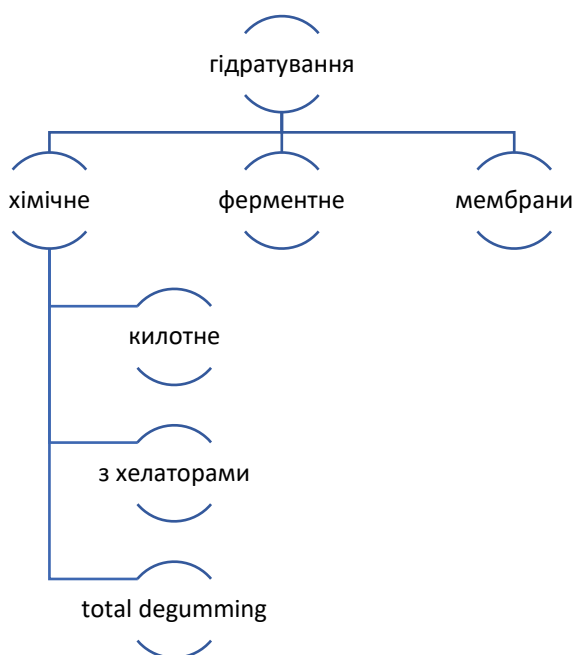


Рисунок 1.2 – Найбільш поширені сучасні способи гідратування

Найбільш простим, дешевим та безпечним є спосіб гідратування водою. Найбільш якісний лецитин одержують в результаті обробки олій водою. Проблема у тому, що повністю гідрофільними є лише фосфатиділхолін та фосфатиділінозитол. Для повного виведення інших груп фосфоліпідів потрібна зміна рН середовища, тобто застосування водних розчинів гідратаційних агентів. Водне гідратування залишає в олії приблизно від 80 до 200 г/кг фосфору, залежно від початкової кількості негідратованих фосфоліпідів, які були в олії [11]. Ефективність водного гідратування в лабораторних умовах суттєво вища ніж в промислових – в процесі лабораторного гідратування (практично ідеальні умови, коли всі фосфоліпіди встигають контактувати з водою, використовують надлишок води) можливе отримання зниження приблизно на 90% вмісту фосфору [12, 13]. Досягнути такого низького остаточного вмісту фосфоліпідів в результаті водного гідратування в промислових умовах неможливо: недоцільно застосовувати суттєвий надлишок води (в процесі сушки фосфатидної емульсії її треба відганяти), або підвищувати тривалість гідратування. З метою одержання більш низького остаточного вмісту фосфору в олії застосовуються всі інші способи гідратування.

Найбільш простим та дешевим способом підвищення ефективності водного

гідратування є застосування кислот. Однак і при кислотному гідратуванні виводяться не всі фосфоліпіди. Одним з проблемних моментів є те, що на відміну від водного гідратування з кислотою або іншим гідратаційним агентом взаємодіють не всі молекули фосфоліпідів. Тобто при введенні води ступінь дисперсії не надто критична і при звичайних умовах перемішування забезпечується достатній контакт фаз фосфоліпіди - вода. При кислотному гідратуванні використовується дуже мала кількість кислоти і необхідна набагато більш тонка дисперсія для контактування молекул. Процес ускладнюється тим, що при введенні води в олію не виникає стабільної системи, крапельки води з кислотою будуть зростатися, дифузійні відстані будуть збільшуватися, і все це призведе до уповільнення реакції.

Класичною кислотою для проведення кислотного гідратування є фосфорна, в останні десятиліття широко застосовується харчова лимонна, яка через свої хелатуючі властивості (взаємодіє з металами, витісняє фосфатидну кислоту з її солей та виводить НГФ) є більш ефективним (і безпечним) гідратаційним агентом, ніж фосфорна і більшість інших кислот [14]. Альтернативними варіантами є використання практично будь-яких харчових кислот або їх сумішей, що ефективніше.

В традиційному циклі хімічного рафінування після гідратування проводиться стадія нейтралізування, де під впливом лугів виводяться залишки фосфоліпідів. Як видно з табл. 1.2 це перш за все фосфатидна кислота, для підвищення гідрофільності якої необхідна лужне середовище, а також інші групи фосфоліпідів. Розчин гідроксид натрію/олія змішують, потім декантують, проводять фільтрацію або центрифугування. Альтернативою лужній обробці є використання силікагелю і фільтрація отриманого осаду (продукти взаємодії силікагелю і ліпідів не відокремлюються від нейтральної олії центрифугуванням). Цей, один з найпоширеніших на сьогоднішній день, підходів носить назву «total degumming process» [15].

Ферментне гідратування – найбільш поширений сьогодні спосіб ефективного гідратування. Використовує фосфоліпази для розділення полярних та неполярних

фрагментів фосфоліпідів, тим самим покращуючи видалення полярних компонентів і зменшуючи кількість нейтральної олії, яка втрачається з фосфоліпідною емульсією [16]. Основними типами фосфоліпаз є A_1 (або PLA_1), A_2 (або PLA_2) та C (або PLC), а їх цільові ділянки змінюються залежно від їх специфічності (рис. 1.3).

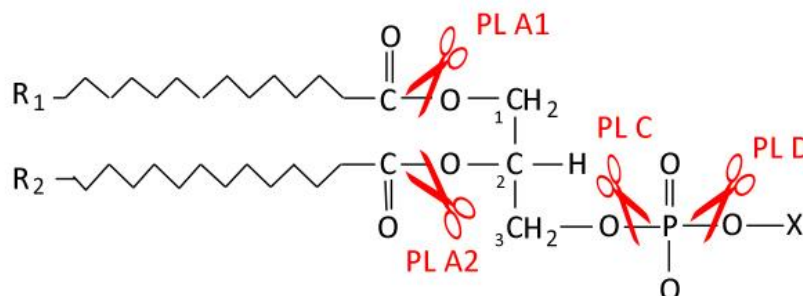


Рисунок 1.3 – Взаємодія фосфоліпаз з молекулою фосфоліпиду

Фермент додають до олії з гідратаційною водою з наступною інкубацією протягом тривалого періоду (від однієї до восьми годин).

Фосфоліпази впливають на фосфоліпіди наступним чином: фосфоліпаза C (PLC) перетворює фосфоліпіди в діацилгліцерини та фосфоровмісні фрагменти; фосфоліпази A (PLA_1 та PLA_2) утворюють лізофосфоліпіди та жирні кислоти (рис. 1.3). Відомі ще два класи фосфоліпаз, які не використовуються сьогодні в промисловості. Це фосфоліпаза B (PLB) і фосфоліпаза D (PLD). Фосфоліпаза B відриває залишок жирної кислоти з лізофосфоліпиду, утворюючи гліцерофосфат. Фосфоліпаза D відриває від молекули фосфоліпиду групи холіну або етаноламіну, що призводить до утворення фосфатидної кислоти, присутність якої як правило є небажаною при переробці олійних [16].

Ефективність фосфоліпази C зменшується в ряду $FX > FE > FK > FI$ [17]. Структура фосфорної групи FI відрізняється від інших фосфоліпідів і потребує іншої структури ферменту. Нещодавно було виділено кілька ферментів із більш широкою субстратною специфічністю, але комерційно вони поки що не доступні [18, 19]. Основна перевага застосування фосфоліпази C – зменшення виносу нейтральної олії з фосфоліпідною емульсією. Однак досягнути значень залишкового фосфору менше 10 г/кг при використанні фосфоліпази C важко: фосфатидна кислота

майже не перетворюється під впливом PLC, ФЕ важко гідролізується. Одним із рішень для досягнення кращої конверсії та більш ефективної гідратації є поєднання процесів на основі PLC з використанням PLA, як це відбувається в Purifine 3G [20-24]. Комерційна PLA₂ може гідролізувати всі фосфоліпіди, з перевагою в порядку ФК> ФХ> ФЕ> ФІ [22,25]. Лізофосфоліпіди, утворені фосфоліпазами А більш гідрофільні в порівнянні з вихідною молекулою, за рахунок чого і спостерігається низький остаточний вміст фосфоліпідів після гідратування фосфоліпазами А.

В промислових умовах для олій з низьким вмістом фосфоліпідів (наприклад, соняшникової) використання фосфоліпаз з метою одержання низькофосфорної олії (менше 10 г/кг) є доцільним (з оглядом на зменшення втрат олії на цій стадії). Але це можливо лише за умови проведення попереднього кислотного гідратування. Так, наприклад, товарна олія з <200 г/кг фосфору попередньо гідратована лимонною кислотою через 4 години обробки 25 г/кг PLA₁ при 55 °C містить лише близько 5 г/кг фосфору [6]. Основні переваги застосування фосфоліпаз зрозумілі (можливість одержання олії з дуже низьким вмістом фосфоліпідів, помітно менші втрати нейтральної олій при гідратуванні). Також важливим моментом є більш висока вартість лецитину, який одержується в результаті застосування PLA. Такий лецитин відноситься до так званого гідролізованого (з високим вмістом лізофосфоліпідів) і є одним з ліпших емульгаторів систем олія в воді.

До недоліків ферментного гідратування слід віднести наступне:

- для переходу на ферментне гідратування технологічну лінію потрібно додатково адаптувати обладнанням та реакційними резервуарами;
- через дуже малу кількість ферменту необхідно тонке диспергування його водного розчину в олію: потребує ретельного контролю цієї дисперсії протягом усього періоду інкубації;
- швидкість реакції з НГФ при кислотному гідратуванні в два рази вище, ніж при ферментному. Тому в промислових технологіях перед введенням ферменту проводять обробку олії розчинами кислот, які переводять НГФ в гідратовані (тобто розчинні у воді, а значить, доступні для ферменту). Без проведення кислотної

обробки олій неможливо отримати низькі значення залишкового вмісту фосфору;

- застосування фосфоліпаз для олій низької якості (високий вміст фосфоліпідів, вільних жирних кислот, металів) призводить до малої ефективності гідратування (високий остаточний фосфор, мала глибина утворення діацилгліцеринів).

Можливо від частини цих недоліків можна позбавитися шляхом поєднання ферментного гідратування з іншими підходами. Так у [26] вивчали взаємний вплив фосфоліпаз та лимонної кислоти в процесі гідратування соєвої олії. Поєднання лимонної кислоти з PLC + PLA₁ та лимонної кислоти з PLA₁ призвело до зниження фосфору в олії до залишкових значень у 1,8 та 4,7 г/кг відповідно.

Популярність ферментних технологій найчастіше пов'язана з жорсткими вимогами до гідратування перед фізичним рафінуванням, які витримують ензими.

Для максимально повного виведення фосфоліпідів (перш за все маються на увазі НГФ) як правило після проведення водного або кислотного гідратування використовують розчини комплексонів або хелаторів, які витісняють іони змінної валентності з НГФ, роблячи їх гідрофільними. Комплексони утворюють з металами (двох, тривалентних) набагато більш стійкі комплекси, ніж кислоти, тому більш ефективно взаємодіють з НГФ [27].

Для виведення НГФ часто використовують один з найбільш сильних хелаторів – сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, трилон Б, комплексон III). При цьому забираються метали з НГФ і утворюється міцний 5-тичленний хелат кальцію. Найчастіше використовують емульгатор для уповільнення зрощення крапель водної фази і, таким чином, продовжується час реакції між ЕДТА і НГФ (застосовують дуже малі кількості кошовної ЕДТА). З використанням «soft degumming» можна отримати гідратовану олію зі вмістом фосфору не більше 5 г/кг [28].

Значення рК (характеризує здатність утворювати стійкі комплекси) комплексів фосфатидної кислоти/кальцію та фосфатидної кислоти/магній складають 4,6 та 4,0 відповідно. Комплекси ЕДТА/кальцій та ЕДТА/магній мають значення рК 10,7 та 8,7 відповідно. Тобто ЕДТА легко витісняє іони змінної валентності з НГФ, роблячи останні гідрофільними. Значення рК ЕДТА/залізо ще вище – 14,3 або 25,1,

залежно від ступеня окиснення заліза [28].

Підвищення вірогідності зустрічі молекул фосфоліпідів – вода – інший гідратаційний агент призводить до суттєвого підвищення ефективності гідратування. Зараз широко досліджується ультразвуковий спосіб змішування фаз, який дає вагомі результати щодо зменшення залишкового фосфору в олії, а також можливості істотного скорочення часу гідратування і, навіть, температури процесу. Використання ультразвукових хвиль прогресує в різних галузях. Кожна ультразвукова хвиля - це механічна турбулентність у газі, рідині або твердому тілі. Використання ультразвукових хвиль базується на двох типах: височастотних (2–10 МГц) і низькочастотних ультразвукових хвилях – 20–500 кГц. Окрім поліпшення змішування фаз, при їх застосуванні скорочується час гідратування, споживається менше енергії [29]. З використанням ультразвуку ефективність процесу гідратування (кислотного) збільшувалась на 70–79 % [30]. Поєднання ультразвуку та ферментного гідратування призводить до 97-98 %-го вилучення фосфоліпідів [31, 32].

Використання кавітації для процесу гідратування також має на меті підвищення його ефективності та скорочення часу. Кавітація – це процес утворення, зростання та подальшого колапсу мікробульбашок речовини, що відбувається за дуже малий час з виділенням значної енергії, що генерує дуже високі місцеві температури (в діапазоні 1000 - 15000 К) і тиску (в діапазоні 500-5000 бар). У [33] гідродинамічну кавітацію проводили при тиску 4 бар, використовуючи щілину Вентурі як кавітаційний пристрій, що дало 93,6%-ве вилучення фосфоліпідів.

До недоліків застосування і ультразвукових коливань і кавітації є інтенсифікація процесів окиснення в оліях (кисень «вбивається» в ненасичені зв'язки жирних кислот) та кошовність цих процесів (з точки зору і капітальних і експлуатаційних витрат).

Не дивлячись на ефективне видалення фосфоліпідів в результаті проведення традиційного процесу гідратування, він потребує помітних кількостей енергії, апаратів (у тому числі кошовних сепараторів), супроводжується втратами олії, утворенням фосфатидної емульсії, яку необхідно висушувати тощо.

Найбільш перспективною альтернативою традиційному гідратуванню є мембранна технологія відділення фосфоліпідів від нейтральної олії. Мембранні процеси, що регулюються тиском, класифікуються як зворотній осмос, нанофільтрація, ультрафільтрація. Комерційні мембрани випускаються чотирьох основних типів, а саме пластинчасті і каркасні, трубчасті, спірально накручені та порожнисті волокна [34].

В основі мембранного гідратування лежить чудова ідея використати для розділення фосфоліпідів і триацилгліцеринів різницю у розмірах їх молекул. Такі складові жирів, як фосфоліпіди (від 600 до 800 о.а.м.), каротиноїди (від 537 до 569 о.а.м.), вільні жирні кислоти (від 256 до 282 о.а.м.), токофероли (від 402 до 472 о.а.м.) мають менші молекулярні розміри, ніж триацилгліцерини (> 800 о.а.м.). Однак різниці у розмірах цих молекул занадто малі, щоб використовувати мембрану для поділу на основні компоненти. В неполярних розчинах основні поверхнево-активні речовини олій – фосфоліпіди, утворюють зворотні міцели зі середньою молекулярною масою близько 20000 о.а.м., що є суттєво більшим за розміри триацилгліцеринів (≈ 90 о.а.м.). Тому їх можна розділити шляхом ультрафільтрації зі застосуванням відповідних мембран з адекватною селективністю [35]. Для мембранного гідратування використовують полімерні (полівініліденфториду, поліетиленсульфони [36]) та керамічні мембрани [37]. В більшості досліджень як розчинник застосовують н-гексан, при цьому можна відділити 95 – 99,9 % фосфоліпідів від теоретичного вмісту або етанол [38]. Взаємодія розчинника з мембранами може призвести до розширення (набухання), ламінування або розчинення мембрани. Переваги застосування мембран – економія енергії (близько 50 %), одержання олій з низьким фосфором (до <10 г/кг при початковому вмісті 2–3% для соєвої олій, наприклад). Концентрація міді, заліза, магнію та кальцію в результаті мембранного гідратування також значно знижується, менші втрати токоферолів та інших корисних компонентів олій порівняно з традиційним циклом рафінування також важливі, тобто олії будуть характеризуватися більшою біологічною цінністю.

Основні недоліки мембранного гідратування – кошовність мембран та необхідність розчинення нерафінованої олії в неполярному розчиннику (тобто підходить лише для екстракційних олій, з яких не вилучали гексан або інший неполярний розчинник). Також важливо, що на сьогоднішній день нажалі найбільший потік олії, що проходить через мембрани дорівнює $0,8 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{г})$, а це є дуже низьким значенням для промислового застосування [38].

1.2.3. Зв'язок між умовами гідратування і отриманням якісного лецитину

Найбільш якісний лецитин одержується в результаті простого водного гідратування. Такий лецитин складається, переважно, з груп фосфатиділхоліну, фосфатиділінозиту, лише частина фосфатиділетаноламіну та фосфатидних кислот потрапляє до нього, не містить НГФ. Фосфатиділхолін – найбільш цінна група фосфоліпідів – найбільш ефективний емульгатор, антиоксидант, біологічна цінність лецитинів перераховується на вміст холіну. Мінімальний вміст металів також позитивно позначається на якості лецитину. Тому, ймовірно, для бажаючих отримати найбільш якісний лецитин слід рекомендувати двостадійне гідратування, на якій лецитин отримують після першого водного гідратування, а НГФ виводяться на другій стадії (доцільно разом з жирними кислотами) і не змішують з основним лецитиновим продуктом.

Інший варіант одержання більш кошовного лецитину – використання ферментів PLA₁ або PLA₂ і одержання лізоформ фосфоліпідів, як вже зазначалось.

Проведення кислотного гідратування, використання хелатору призводить до підвищення рівня вмісту металів в лецитині, а також до деякого підвищення його кольорового числа, тобто до зниження якості.

1.3. Дезодорування рослинних жирів

Дезодорування сьогодні є обов'язковою стадією очищення рослинних жирів і призначення для видалення речовин, які обумовлюють специфічний для кожного виду жиру смак та запах. Але, звісно, вплив стадії дезодорування на рослинні жири

значно більш різноманітний.

Дезодорування – це процес видалення, при якому задається кількість діючого агенту (зазвичай пару), який протягом певного періоду часу пропускається через гарячий жир під низьким тиском. Це призводить до низки впливів на жир:

- дистиляція альдегідів, кетонів, спиртів тощо, тобто власне знеособлення смаку та запаху жирів. Видалення цих речовин відбувається при температурах 190 – 220 °С;
- дистиляція пестицидів, гербицидів, ПАВ інших канцерогенних та синтетичних речовин. Видалення таких речовин відбувається при температурах 225 – 230 °С;
- дистиляція вільних жирних кислот, яка починається з 240 °С;
- дистиляція токоферолів та рослинних стеролів;
- термічне відбілювання рослинних олій за рахунок термічного руйнування пігментів (при 210 °С за декілька годин, при 270 °С за декілька хвилин);
- позиційна та геометрична ізомеризація вільних та зв'язаних жирних кислот, яка інтенсивно відбувається при температурах вищих за 230 °С;
- окиснення олій з утворенням продуктів глибокого окиснення;
- утворення 3-MCPD-ефірів та гліцидилових ефірів (180 – 250 °С).

На початок розвитку олійно-жирової промисловості олії та жири вживались в нерафінованому вигляді, їх специфічні органолептичні характеристики були привабливою характеристикою [39]. Старт технологіям переробляння дав ріст маргаринової промисловості в Європі наприкінці XIX століття, який призвів до розвитку процесу дезодорування їстівної олії. Хоча принцип процесу практично не змінився з моменту його першого застосування, сама технологія дезодорування суттєво змінилася. Технологічні рішення постійно вдосконалювались з метою зниження витрат, збільшення виходу олії тощо. Лише нещодавно почався процес модифікації дезодорування з точки зору покращення якості харчових жирів.

Летючість компонентів суміші, яка є жиром характеризується значенням тиску пари. Чим нижче тиск пари речовини, тим нижча його летючість. За різницею тиску пари тригліцеролів та інших компонентів жирів можливе їх розділення. Чим нижче тиск пари даного компонента, тим нижча його летючість і тим складніше його видалити з жирів у дезодораційній колонні. Однак дезодорування ускладнюється

тим, що жир, як правило, містить нелеткі запашні сполуки, які утворюються внаслідок термічної деградації своїх попередників. Вони утворюються з більш летких запашних речовин під впливом високих температур дезодорування (або при смаженні у фритюрі).

1.3.1. Якість та безпека дезодорованих жирів

До показників якості та безпеки дезодорованих жирів сьогодні відносяться: кислотне, пероксидне числа, світлий колір, знеособлений запах та смак. Однак в останні десятиріччя все більше уваги викликають «мікрокомпоненти» дезодорованих олій. Доцільно їх розділити на групи:

- корисні кошовні компоненти з високою біологічною цінністю – токоферолі, стерини. Бажаний їх високий вміст в рафінованій олії, однак в процесі дезодорування вони істотно втрачаються;

- токсичні забруднювачі, що містяться в недезодорованій олії: пестициди, ПАУ, поліхлоровані біфенілі (ПХБ), діоксини, фталати, мінеральні олії тощо. Шляхом дезодорування вилучаються їхні леткі фракції, всі інші – на стадії адсорбційного очищення;

- речовини, які утворились в ході дезодорування: транс-ізомери, продукти глибокого окиснення, MCPD-ефіри та глицидолові ефіри.

Для більшості речовин встановлені допустимі рівні присутності (табл. 1.4).

Процес дезодорування повністю визначається чотирма параметрами процесу: температурою, часом, тиском, та кількістю відпрацьованої пари. Вплив цих параметрів на стан рослинних жирів зведено у табл. 1.5. Ефективність знеособлення смаку та запаху олій добре корелюється з ефективністю вилучення жирних кислот. Відносно низька летючість останніх свідчить про добре видалення інших більш летких компонентів. Для більшості олій залишковий вміст жирних кислот становить <0,05%. Є олії, що важче дезодоруються – це залежить від кількісних та якісних характеристик летких олій. Порівняно з фізичним рафінуванням дезодорування проводити більш легко – вже було вилучена більшість супутніх тригліцеролам речовин в ході рафінування – жирні кислоти, пігменти, метали тощо.

Таблиця 1.4 – Мікрокомпоненти дезодорованих олій [39, 40, 41, 42].

Компонент	Допустимий вміст в дезодорованій олії
Транс-жирні кислоти	<1,5% для олій ліноленового типу (соєва олія, ріпакова олія тощо) <1,0% для інших рослинних олій (кукурудзяна, соняшникова тощо)
Токоферолі	Мінімум 500 мг/кг (для стабільної окисної стійкості)
Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАУ)	<2 мкг/кг бензо(а)пірену та <10 мкг/кг ПАУ4 (сума бензо(а)пірену, енз(а)антрацену, бензо(а)фторантену та хризену) для більшості харчових олій; <2 мкг/кг бензо(а)пірену і <20 мкг/кг ПАУ4 для рафінованої кокосової олії; <5 мкг/кг бензо(а)пірену та <30 мкг/кг ПАУ4 для какао-масла
Діоксини та діоксиноподібні ПХБ	Для рафінованих рослинних олій: <0,75 мкг/г діоксинів; <1,25 мкг/г діоксини + діоксиноподібні ПХБ та <40 мкг/кг недіоксиноподібних ПХБ Для морських олій: <1,75 мкг/г діоксинів, <6 мкг/г діоксини + діоксиноподібні ПХБ та <200 мкг/кг недіоксиноподібних ПХБ
МCPD-ефіри та ефіри гліцидилу (3-MCPDE+GE)	Вміст GE у рослинних оліях і жирах обмежено на рівні 1000 мкг/кг та до 500 мкг/кг при використанні для виробництва дитячого харчування; для 3-MCPD-ефірів – 1250 та 750 мкг/кг відповідно. Також дозволений випуск риб'ячих жирів та оливкової екстракційної олії «romase» із вмістом 3-MCPDE до 2500 мкг/кг
Продукти глибокого окиснення	Поки що їхній вміст не нормується

Таблиця 1.5 – Вплив умов дезодорування на олії [39,43].

Характеристика	Температура	Тривалість	Тиск	Гостра пара
Умови проведення сьогодні	Нижча температура (<200 °C) для чутливих до нагрівання олій (наприклад, какао-масло, риб'ячий жир). Більш висока температура (260 °C) для фізичного рафінування	Від 5 хв до 4 год (дезодорування соєвої, рапсової олії – 20-90 хв, повна дезодорація риб'ячого жиру: 2–4 год)	Тиск 1,5–5 мбар. Найбільш поширений діапазон: 2–4 мбар	0,5–3%
Смак та запах	+	++	+	++
Відбілювання	++	+	-	-
Вилучення жирних кислот	++	- (видалення в ході фізичного рафінування за 5 хв)	++	+
Утворення транс-ізомерів	++	++	-	-
Видалення токоферолу, стеролу	++	-	++ Зі зниженням тиску руйнуються суттєво менше	-
Видалення токсичних забруднювачів	++	-	++ Необхідний низький тиск	+
Утворення 3-MCPDE+GE	++ При зменшенні температури дезодорування <180 °C	++ Тривале дезодорування зменшує вміст 3-MCPDE, вміст GE	-	-

	практично не утворюється 3-MCPDE, для GE порогом утворення суттєвих кількостей є $> 220^{\circ}\text{C}$	залишається постійним		
Утворення продуктів глибокого окиснення	++		++ Зворотна кореляція	
Тенденції	Тенденція до зниження температури дезодорування або проведення короткого вискотемпературного дезодорування, потім більш тривалого низькотемпературного	Пропонується і подовження і скорочення дезодорування в залежності від технологічного рішення і задач зміни	Тенденція до зниження дезодоруючого тиску - така ж ефективність видалення при нижчій температурі або при меншій кількості пари	Подальше застосування дешевої та ефективної пари

- відсутність або малий вплив, + середній вплив, ++ значний вплив

1.3.1.1. Проблема зменшення кількості біологічно активних компонентів рослинних жирів під час дезодорування

Рафіновані олії повинні бути суттєво позбавлені від забарвлюючих речовин. Пігменти можуть бути видалені в процесі адсорбційного очищення на відбілюючих землях або шляхом термічного руйнування під час дезодорування. Останнє явище, також відоме як “heat bleaching” добре відоме, але, в той же час, погано зрозуміле. З кількох досліджень можна зробити висновок, що це реакція, яка залежить від часу і температури і не залежить від тиску [44]. Так теплова деструкція каротину займає кілька годин при 210 °C, але лише кілька хвилин при 270 °C.

Однак, якщо олія не була попередньо оброблена (занадто високі залишкові фосфатиди, залізо тощо) або якщо сліди відбілюючої землі все ще є, олія може темніти протягом дезодорування. Це явище також відоме як “фіксація кольору”, оскільки видалити ці кольорові пігменти після утворення майже неможливо [39]. Процес видалення пігментів позитивно впливає на різноманітність застосування харчових жирів (частою вимогою є відсутність забарвлення жирів) та негативно на біологічну цінність жирів.

Токоферолі широко поширені майже у всіх рослинних оліях, але їх мало в тваринних жирах. Також відомий гомологічний ряд токотрієнолів, які відрізняється лише наявністю трьох подвійних зв'язків у бічному ланцюзі. Токоферолі завжди присутні в рослинних оліях у вільній формі, а не як токоферолові ефіри [45]. З біохімічної точки зору цього можна було очікувати, оскільки лише токоферолі з вільною (а не естерифікованою) гідроксильною групою і, відповідно, можуть діяти як антиоксидант. Є основними природними антиоксидантами жирів. Токоферолі також проявляють вітамінну активність (вітамін E), ця активність має зворотню кореляцію відносно антиоксидантної активності. Отже, олії, багаті на α -токоферол (зокрема, соняшникова, бавовняна олія), мають високий вміст вітаміну E та високу здатність протидіяти фотоокисненню. δ -, γ -токоферолі, що знаходяться у великій кількості в соєвій олії краще для захисту від автоокислення [46], тобто є найліпшими антиоксидантами. Токоферолі зареєстровані як харчові добавки: E306 (суміш токоферолів), E307 (α -токоферол), E308 (γ -токоферол) та E309 (δ -токоферол) і

широко застосовуються як в харчовій промисловості, так і в медицині. Сьогодні під назвою «вітамін Е» або токоферол розуміють велику групу природних речовин, які мають схожу біологічну активність. Крім найпоширенішого в природі а-токоферолу, відомі його 11 гомологів і стереоізомерів, всі вони в даний час виділені з рослинних олій або отримані синтетично. Синтетичні форми токоферолів (помічені як “D,L” або “D”) приблизно вдвічі менш активні за природні [45]. Також до складу «вітаміну Е» входять токотрієноли, які відрізняються від токоферолів наявністю ненасичених зв'язків у вуглеводному ланцюгу. У подальшому всю суму токоферолів та токотрієнолів олій ми будемо називати концентратом токоферолів.

Загальний вміст токоферолів у нерафінованій кукурудзяній олії – 900-1600 мг/кг, у соєвій – 900-1400 мг/кг, ріпаковій – 550-900 мг/кг, соняшниковій – 500-900 мг/кг, арахісовій – 250-500 мг/кг, пальмовій – 360-560 мг/кг, какао-масла – 275-290 мг/кг, оливковій – 45-215 мг/кг [45,39, 47].

Для рослинних жирів втрати токоферолів в процесі дезодорування є суттєвими (табл.1.6), що, звісно, є проявом негативного впливу цієї стадії очищення на жири. Вміст токоферолів у соєвій олії зменшується з 900-1400 до 300-600 мг/кг, у пальмовій – на 78 %, у кокосовій – на 65 % [45, 39, 47, 48].

Стерини або фітостероли є кількісно найважливішими компонентами фракції рослинних олій та тваринних жирів, що не омилюється. Тваринні жири, такі як молочний жир, жир та риб'ячий жир, характеризуються винятковою присутністю холестерину, тоді як фракція стеролу в рослинних оліях складається з широкої групи сполук, також відомих як фітостерини. Стерини (особливо β -сітостерол) є важливими побічними продуктами олій, як відомо, знижують рівень холестерину в організмах людини і тварин [50]. Вони характеризуються широким спектром застосування у фармацевтичній, нутріцевтичній, харчовій та косметичній промисловості через доведені протидіабетичну, антиоксидантну, противиразкову, протиракові властивості [51].

Загальний вміст стеринів у нерафінованих оліях (мг/кг) за [39] є наступним: кукурудзяна – 8000-20000, рисових висівок – 10000, соєва – 2000-4000, бавовняна – 2700-5500, соняшникова – 2500-4500, пальмова – 2000-2500, ріпакова – 900-1000, кокосова – 500-1000, оливкова – 100.

Кількісно найважливішим фітостерином є β -сітостерол, за яким слідує кампестерин і стігмастерол. Інші фітостерини, такі як Δ^5 -авенастерол, Δ^7 -авенастерол, Δ^7 -стігмастерол та брасікастерол, присутні лише в незначних концентраціях або в певних оліях (наприклад, брасікастерол у ріпаковій олії). На відміну від токоферолів, стерини можуть знаходитись в оліях і в естерифікованій формі. Відносна частка вільних і естерифікованих фітостеринів широко варіюються серед різних олій. Аналіз понад 90 нерафінованих і рафінованих видів олій визначив середнє співвідношення естерифікованих / вільних стеролів 3/5 [52].

Вільні стерини трохи менш леткі, ніж токофероли. Дезодорування соєвої олії при різних умовах процесу (температура: 220–260 °C, низький тиск: 1,5 мбар і 1,5% пари) призвели до 10–35% зменшення загального вмісту стеринів [52]. Це вільні стерини, тому що їх естерифіковані форми не є леткими при звичайних умовах дезодорування. Однак під час дезодорування все ж втрачається максимальна кількість фітостеролів порівняно з іншими стадіями рафінування: відбувається зменшення їх вмісту на 9,97–8,27 % під час дезодорування ріпакової олії [53] (під час нейтралізування зменшується вміст на 9,23–7,3 %, гідратування – на 3,01–0,87 %, відбілювання – на 2,75–1,18 %).

1.3.1.2. Проблема утворення транс-жирів та продуктів глибокого окиснення під час дезодорування рослинних жирів

Транс-жири – це або моно-, або поліненасичені жирні кислоти з однією або більше подвійних зв'язків у транс-конфігурації. Транс-ізомери мають геометричну структуру, порівняно з цис-жирними кислотами. Отже, вони мають вищу температуру плавлення. В даний час існує загальний консенсус щодо того, що така форма жирів має негативні наслідки для здоров'я. Високе споживання ТФК збільшує ризик розвитку ішемічної хвороби серця і може також бути пов'язане з підвищеним ризиком розвитку інших серцево-судинних захворювань. Основним харчовим джерелом транс-жирів є частково гідровані олії [54].

Транс-жири утворюються і при підвищеній температурі дезодорування. Це пов'язано з відносно низькою енергією активації для теплової цис-транс-ізомеризації

лінолевої та ліноленової кислот. Відносну швидкість ізомеризації можна виразити наступним чином: C18: 3 (100) $\gg$ C18: 2 (10) $\gg$ C18: 1 (1) [55]. З цієї причини олії з високим вмістом ліноленової кислоти, такі як соєва, соняшникова ріпакова олія тощо є найбільш чутливими до цис-транс-ізомеризації під час дезодорування. Вміст транс-ізомерів у нерафінованих оліях дорівнює практично нулю, у дезодорованих є наступним (у % до загальної маси олії): ріпакова – 1,2-1,5; соняшникова – 0,7-1,2; соєва – 0,6-1,3; кукурудзяна – 1,0-1,5; арахісова – 0,5-1,3; відпрацьований фритюрний жир – ≥ 10 [56]. Сьогодні метою є досягнення рівня транс-ізомерів нижче 1% для рафінованої ріпакової та соєвої олії та менше 0,5% для інших рідких олій (наприклад, олія насіння соняшнику та кукурудзяна олія) [57].

1.3.1.3. Проблема утворення ефірів 3-монохлорпропан-1,2-діолу та гліцидолу під час дезодорування жирів

Складні ефіри 3-монохлорпропан-1,2-діолу (3-MCPDE) та гліцидолу (GE) – нова група токсичних речовин, які є жиророзчинними і утворюються в результаті високотемпературного впливу на жири. Вони сьогодні викликають велике занепокоєння у світової наукової спільноти. Оказують наступні види токсичного впливу на організм людини [58,59,60]:

- канцерогенний вплив. Гліцидол віднесено до канцерогенів людини (група 2A) [61];
- генотоксичний ефект - негативно впливають на клітинний генетичний матеріал або ДНК з можливістю виникнення мутацій;
- деструктивно впливають на фертильну функцію і у чоловіків і у жінок;
- нефротоксичність – призводять до захворювань нирок.

Гліцидолові ефіри в організмі людини розпадаються на гліцидол та жирні кислоти. Також вони вважаються потенційними попередниками ефірів MCPD. Тому всі ці різні за будовою речовини відносять до однієї групи токсичних забрудників. Значення ЛД₅₀ для 3-MCPD-коливається за різними дослідженнями від 170 мкг/кг до 290 мкг/кг [62,40]. Введення другої жирної кислоти в моноефір 3-MCPD знижує її

токсичність. Найбільш чутливими для всіх видів токсичного впливу MCPDE та GE є немовлята та маленькі діти (найбільш гостро виражені токсичні ефекти, додатково спостерігається втрата ваги). З цим пов'язана різниця допустимого вмісту цих ефірів у продуктах для дорослих та немовлят [63]. Одержані за останні роки дані щодо токсичності MCPD та гліцидолу, а також їх ефірів призвели до розуміння терміновості обмеження рівня їх вмісту в харчових продуктах. Європейська комісія в регламенті No 1881/2006 [63] обмежила вміст GE у рослинних оліях і жирах на рівні 1000 мкг/кг та до 500 мкг/кг при використанні для виробництва дитячого харчування; для 3-MCPD-ефірів – 1250 та 750 мкг/кг відповідно. Також дозволений випуск риб'ячих жирів та оливкової екстракційної олії «romase» із вмістом 3-MCPDE до 2500 мкг/кг (табл. 1.4).

Складні ефіри 3-MCPD були виділені та ідентифіковані у 1983 р. [64], вони присутні в харчових продуктах разом з ефірами 2-монохлорпропан-1,2-діолу (2-MCPDE) та ефірами гліцидолу (GE) (рис.1.4).

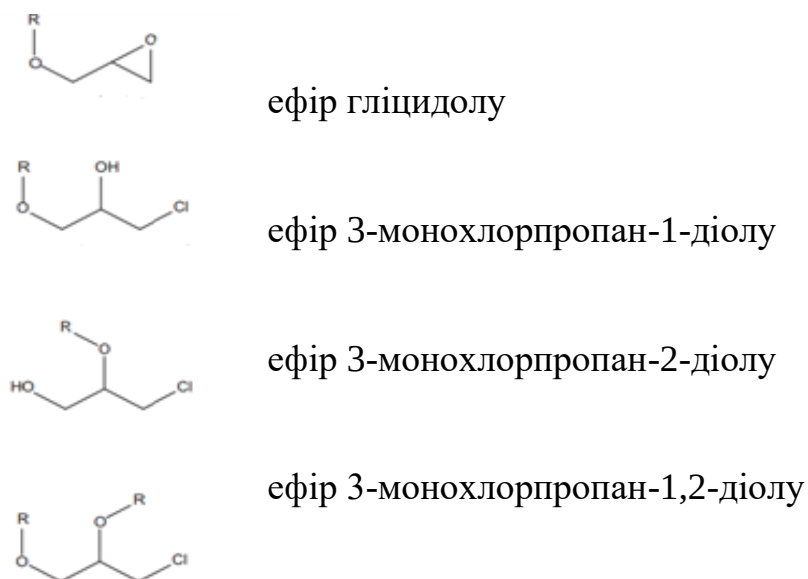


Рисунок 1.4 – Структура ефірів 3- MCPD та гліцидолу

1.3.1.4. Вміст MCPDE та GE в різних жирах

В сирих оліях, зокрема соняшниковій, MCPDE та GE практично не містяться, їх кількості знаходяться практично на межі визначення – від 0,025 до 0,5 мг/кг для 2,3-

МСПД-ефірів та близько 0,05 ефірів гліцидолу мг/кг – дані близько 200 досліджень [65 – 69, 79]. МСПД-Е та GE утворюються переважно протягом процесу дезодорування внаслідок високих температур цієї стадії рафінування та в результаті інших високотемпературних процесів використання жирів (фритюрне смаження, гриль, випікання) [66].

На разі виділяють наступні чинники, що впливають на утворення 2,3-МСПДЕ та GE:

- присутність іонів хлору (попередники утворення 2- або 3-МСПД-ефірів). Вважається, що хлор в олії потрапляє внаслідок використання неорганічних добрив, пестицидів під час вирощування олійних, внаслідок використання хлорованої води тощо [63];

- використання концентрованих кислот під час рафінуванні олій (вони є донорами радикалу водню, який бере участь в синтезі МСПДЕ та GE) – на стадіях гідратування, активації відбільних земель тощо;

- GE утворюються з дигліцеролів при нагріванні рослинних олій до температури, що перевищує 220 °C і це зумовлює високий вміст цих сполук у пальмовій олії, яка містить значну (4–12%) кількість диацилгліцеролів. Крім того, у 2009 році було встановлено, що олії на основі диацилгліцеридів виробництва Као Соґр. (Японія) містили "високий рівень" ефірів гліцидолу і були заборонені на світовому ринку [64]. Використання олій з високим вмістом диацилгліцеридів у дієтичному харчуванні пов'язане з тим, що вони не викликають ожиріння.

Вміст 2-МСПД-ефірів в рослинних оліях менший за вміст 3-МСПД-ефірів, але є суттєвим, а саме – 40–80 % від вмісту 3-МСПД (табл. 1.6).

Рафіновані соєва та ріпакова олії містять досить невисоку кількість МСПДЕ та GE (табл. 1.6) та не попадають в групу ризику навіть за останніми вимогами Комісії Codex Alimentarius. Середнім значенням вмісту МСПД-Е для соєвої олії є приблизно 0,5–0,6 мг/кг, для ріпакової – 0,4–0,5 мг/кг.

Дезодорована соняшникова олія, як правило, містить більшу за соєву та ріпакову кількість МСПД-Е та GE, деяка частина зразків перевищує ліміт за новими вимогами

[40], тобто більше 1,25 мг/кг суми 2- та 3- MCPD-ефірів та більше 1,0 мг/кг ефірів гліцидолу. Тобто соняшникова олія займає проміжне місце між «групою ризику» - пальмовою олією, продуктами на її основі, кокосовою олією тощо та оліями з низьким вмістом хлорпропанолів. Як на середні значення сьогодні слід, імовірно, опиратися на дані EFSA [61]: на основі сотень результатів був встановлений середній вміст у рафінованій соняшниковій олії: 303 мкг/кг ефірів 3-MCPD і 218 мкг/кг ефірів 2-MCPD (табл. 1.6). Кукурудзяна олія по вмісту MCPDE та GE подібна до соняшnikової олії (табл. 1.6).

Згідно даних табл. 1.6 вміст MCPDE та GE в рафінованих оліях навіть одного виду може сильно відрізнятися залежно від географічного походження олійних, кількості використаних на полях пестицидів, умов зберігання, умов вилучення олій, умов проведення рафінування тощо.

Не зважаючи на те, що пальмова олія не відноситься до найбільш корисних видів олій, внаслідок своїх реологічних властивостей та інших факторів вона продовжує займати провідне положення на світовому ринку жирів. Однак в останні десятиріччя виробники пальмової олії зустрілися з новою проблемою – серед рослинних олій пальмова містить найбільші кількості MCPDE та GE. Середній вміст 3-MCPDE у пальмовій олії може сягати 3–6 мг/кг, GE – 7–8 мг/кг (табл. 1.6).

Використання сучасних підходів щодо зниження вмісту MCPD-E та GE, які піде мова в наступному розділі, вже призвели до успіхів – продукція багатьох підприємств витримує нові вимоги щодо вмісту 3-MCPDE та GE. Вважається, що за період з 2010 по 2015 р. вдалося вдвічі скоротити кількість MCPDE та GE в дезодорованій пальмовій олії та її фракціях. За даними EFSA на 2016 р. пальмова олія містить 1,5–4,5 мг/кг – для 3-MCPDE та 0,2–2,2 мг/кг – для GE (досліджено більше 500 зразків) [62].

Таблиця 1.6 – Вміст 2,3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу у рафінованих жирах

Жир рафінований	Кіл. досл-х зразків	Вміст 2,3-MCPD -ефірів, мг/кг	Вміст ефірів гліцидолу мг/кг	Джерело
Кокосова олія	3	0,85 – 1,56	Не досліджувався	65
	7	Діефіри- MCPD 0,13 (0,025-0,31) моноефіри-MCPD 0,17 (0,025-0,38)	0,8 (0,034-1,71)	68
	204	0,608	Не досліджувався	62
	2	3-MCPDE: 0,2-0,4 2-MCPDE: 0,1-0,2	0,5-3,0	75
Соняшникова олія	4	Не досліджувалось	1,2 – 2,1	77
	6	0,73 (0,5 – 1,044)	Не досліджувався	69
	15	1,0	0,4	75
		0,76	Не досліджувався	78
	8	1.82	Не досліджувався	77
	4	Діефіри- MCPD 0,47 (0,15-0,82) моноефіри-MCPD 0,55 (0,19-0,93)	0,39 (0,012-0,9)	68
	15	3-MCPDE: 0,6 (0,1-2,1) 2-MCPDE: 0,2 (0-0,3)	0,1-0,40	74
	11	3-MCPDE: 0,23 (0,08-0,96) 2-MCPDE: 0,11 (0,02-0,52)	0,36 (0,02 - 0,90)	73
	596	0,521 (3-MCPDE – 0,303, 2-MCPDE – 0,218)	Не досліджувався	62
Соева олія	6	0,9	0,5	75
	8	0,58		76
	6	Діефіри- MCPD 0,1 (0,024-0,21) моноефіри-MCPD 0,11 (0,041-0,24)	0,25	68
	18	0,6 (0,224-1,09)	Не досліджувався	69
	5	0,48	Не досліджувався	78
	191	0,394	Не досліджувався	62
	18	3-MCPDE: 0,2 (0,1-0,5) 2-MCPDE: 0,4-0,5	0,1-0,6	74
	10	0,1-0,23	Не досліджувався	81
Кукурудзяна олія	9	0,06-0,42	Не	68

			досліджувався	
	8	0,2-1,1	Не досліджувався	81
	12	0,867 (0,219-1,826)	Не досліджувався	69
	5	1,7	0,6	75
		3-MCPDE – 0,2 2-MCPDE – 0,1	0,7	74
	9	Дієфіри- MCPD – 0,1 моноефіри-MCPD 0,17 (0,06-0,42)	0,68 (0,15-1,57)	68
	38	0,736 (3-MCPDE – 0,503; 2-MCPDE – 0,233)	0,475	62
Ріпакова олія	18	0,6 (0,226-1,069)	Не досліджувався	78
	5	3-MCPDE: 0,44 (0,03-0,51) 2-MCPDE: 0,21 (0,01-0,31)	0,31 (0,01-1,10)	73
	3	Не досл.	0,2-0,36	77
	15	3-MCPDE: 0,3 (0,1-1,0) 2-MCPDE: < 0,3	0,1-0,3	75
	7	Дієфіри- MCPDE - 0,052 моноефіри MCPDE - 0,016	0,28 (0,18-0,48)	68
	10	0,4	≤0,1	75
	16	0,50	Не досліджувався	76
	296	0,232	Не досліджувався	62
Олія ліщини	1	3-MCPDE: 19,0 2-MCPDE: 11,0	0,5	74
Олія волоського горіху	5	3-MCPDE: 1,2 - 19,0 2-MCPDE: 0,5-9,6	0,7-1,4	74
	1	0,236	Не досліджувався	62
Арахісова олія	15	0,68 (0,45-1,19)	Не досліджувався	69
	4	3-MCPDE: 0,1-0,9 2-MCPDE: 0,1-0,4	0,4-1,1	74
	7	Дієфіри MCPDE: 0,45 (0,076-0,66) моноефіри-MCPD: 0,49 (0,14-0,69)	0,48	68
Рисова олія	4	1,78	Не досліджувався	76
Бавовняна олія	2	0,14 – 0,72	Не досліджувався	68
Сафлорова олія	4	3-MCPDE: 0,6-1,0 2-MCPDE: 0,1-0,4	0,1-0,8	74
	3	2,34 – 3,22	Не досліджувався	75
Олія виноградних кісточок	5	25,35	Не досліджувався	76

Кунжутна олія	4	0,58	Не досліджувався	76
	6	0,985 (0,65-1,34)	Не досліджувався	69
Жир тваринний рафінований	5	0,225-0,31	Не досліджувався	69
	10	0,3	Не досліджувався	78
Олія авокадо	4	Не досліджувався	2,5 – 7,8	77
Пальмовий олеїн	5	5.57	Не досліджувався	71
	5	Дієфіри- MCPD 2,44 (0,68-3,72) моноефіри-MCPD 4,14 (1,40-8,43)	6,03 (1,68-9,53)	68
	11	0,14-2,22	Не досліджувався	72
Пальмова олія рафінована	6	3-MCPDE: 1.33 (0,18-2.48) 2-MCPDE: 0,65 (0,8-1,65)	1,87 (0,10-3,55)	73
	20	3-MCPDE: 3,2 (1,1-10,0) 2-MCPDE: 0,2-5,9	3,7 (0.30- 18.00)	74
	3	1,7	0,5	75
	3	1,29-1,65	Не досліджувався	69
		4,34	Не досліджувався	76
	5	1,17 – 2,82	Не досліджувався	65
	14	Дієфіри MCPD: 2,54 Моноефіри MCPD; 3,19	3,50 (0,33-0,52)	68
	501	2,912	Не досліджувався	62
	1	Дієфіри- MCPD: 2,49 моноефіри-MCPD: 3,24	3,58	68
Пальмовий стеарин	5	1,46	1,4 – 4,1	65
Рафінована оливкова олія	9	1,2	0,3	75
		0,3 – 1,2	Не досліджувався	74
	5	0,14-0,72	Не досліджувався	68
	9	0,134 (3-MCPD: 0,048, 2-MCPD: 0,086)	0,015	62
	5	4,34	Не досліджувався	76
	18	3-MCPDE – 1.21, 2-MCPDE – 0.558	0.518	80
	3	0,3 – 0,5	0 – 0,53	79
Оливкова олія lamante	3	2,0 – 7,0	0,2 – 4,0	79
Оливкова олія	16	3-MCPDE – 2.90,	0,70	79

pomace (рафінована)		2-MCPDE – 1.031		
	2	1,05-2,33	Не досліджувався	61
	2	3,07 – 5,04	0.55 - 1,02	79
Оливкова олія (суміш рафінованої та нерафінованої lamante)	22	0.15–7.7	Не досліджувався	72
Маргарин(вміст жиру – 40 – 80 %)	37	0,4 – 4,5	Не досліджувався	66
Маргарин	5	0,79-1,60	Не досліджувався	69
	5	1.3-7.3	Не досліджувався	71
	170	0,567 (3-MCPDE – 0,408, 2-MCPDE – 0,159)	0,361	62
	73	0,904 (3-MCPDE – 0,668, 2-MCPDE – 0,236)	0,582	62
Маргарин нормальної жирності	82	0,322 (3-MCPDE – 0,218, 2-MCPDE – 0,104)	0,209	62
Маргарин зниженої жирності	41	1,412 (3-MCPDE – 0,867, 2-MCPDE – 0,544)	0,386	62
Спеціальні жири	15	0,261 (3-MCPDE – 0,181, 2-MCPDE – 0,08)	0,114	62
Жирові емульсії	5	Діефіри- MCPD 0,36 (0,3-0,39) моноефіри MCPD 0,4 (0,35-0,46)	0,46 (0,12-1,03)	68
Шортенінг	38	0,5 -5,2	Не досліджувався	66
Жир для смаження (використаний та свіжий)	7	3-MCPDE: 0,7-13,0 2-MCPDE: 0,1-1,2	0,1-1,2	74
Риб'ячий жир (лосося)	11	1,5-5,5	Не досліджували	81

Однак пальмова олія, пальмовий стеарин та олеїн, продукти на основі пальмової олії – шортенінги, маргарини та спеціальні жири залишаються продуктами з максимальним вмістом MCPDE та GE. Сьогодні вважається, що маргарини та хлібобулочні вироби, у тому числі торти та тістечка, є основними джерелами забруднення MCPDE та GE [62].

Оливкова олія може істотно відрізнятися за якістю: видобута механічним способом з плодів класифікується на олію екстра-класу «extra virgin» (EVOO), «virgin» (VOO) та *lampante* [79]. Із твердого залишку після пресування (*pomace*) вилучають олію розчинником, яку класифікують як екстракційна оливкова олія (*pomace olive oil*). Ці олії відрізняються за якісними характеристиками та складом. EVOO та VOO не піддають рафінування, тому вміст 3-MCPDE та GE в них в середньому менше за 0,1 мг/кг. Екстракційна оливкова олія (*pomace olive oil*) зазвичай відправляється на рафінування. Вона містить суттєву кількість продуктів окиснення, фосфоліпідів, вільних жирних кислот, вміст дигліцеролів в ній у 3–4 рази вищий за відповідний вміст в EVOO. Внаслідок впливу високотемпературного рафінування в ній утворюються загрозові кількості 3-MCPDE та GE: від 1,0 до 7,0 мг/кг MCPDE та від 0,2 до 4,0 мг/кг GE [79,80]. Нажаль, оливкова олія «*pomace*» через її низьку вартість широко представлена на українському ринку.

Риб'ячий жир є потенційно небезпечним продуктом з високим вмістом хлорпохідних. Вміст MCPDE та GE в цьому жирі значно перевищує характерні для рослинних жирів, навіть пальмової олії, рівні (табл. 1.6). Такий високий вміст ефірів MCPD можна пояснити схильністю до окиснення риб'ячих жирів, з іншого боку, для дезактивації ферментів у технології одержання риб'ячого жиру використовують обробку оцтовою або фосфорною кислотами, що також впливає негативно на рівні вмісту токсичних ефірів.

Ці дані змусили Європейську комісію ввести для цих жирів значно вищі порівняно з іншими жирами допустимі рівні вмісту MCPDE та GE – дозволений випуск риб'ячих жирів та оливкової екстракційної олії «*pomace*» із вмістом 3-MCPDE до 2500 мкг/кг [40].

1.3.1.5. Технології зменшення вмісту MCPDE та GE в дезодорованих жирах

Хімічна нейтралізація зі застосуванням лугів позитивно впливає на зменшення вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в рафінованих оліях. Різні дослідники повідомляють про 35 – 45 %-ве зниження вмісту MCPDE та GE при застосуванні гідроксиду калію, оксиду кальцію, гідроксиду натрію [82]. Найбільше зниження було виявлено [83] при використанні карбонату та гідрокарбонату натрію. При концентрації 5 ммоль Na_2CO_3 / кг олії вміст 3-MCPD-ефірів зменшився на 53% (з 5,9 до 2,8 мг/кг) та на 69% для суми споріднених ефірів (від 7,0 до 2,2 мг/кг). Гідрокарбонат натрію виявився ще більш ефективним: потрібна була концентрація лише у 1 ммоль / кг для досягнення 81% зниження концентрації 3-MCPDE (з 5,9 до 1,1 мг/кг) та 84%-ве зниження вмісту споріднених ефірів.

Таким чином стадію нейтралізації можна використовувати у тому числі як ефективний інструмент зменшення вмісту 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в рафінованих оліях. Також доцільним виглядає застосування промивки олії водним розчином гідрокарбонатів перед проведенням дезодорування.

В результаті гідратування 0,02%-вим розчином фосфорної кислоти в дезодорованій пальмовій олії утворилось 2,1 мг/кг 3-MCPDE, тоді як використання води без доданих кислот знизило концентрацію 3-MCPDE до 0,75 мг/кг (зниження на 64%) [84]. Тому не дивлячись на втрати олії при використанні води на цій стадії досліджується вплив водної промивки після сухого гідратування (вміст 3-MCPDE знизився на 25% - з 2,8 до 2,1 мг / кг) і на 16% (з 3,5 до 3,0 мг / кг для GE) та промивки етанолом (вміст 3-MCPDE зменшився на 36%, а GE – на 26%) [85]. При застосуванні методу фізичного рафінування в результаті заміни кислотного гідратування фосфорною кислотою водним гідратуванням вміст 3-MCPDE в пальмовій олії знизився на 80 % [86].

Накопичено достатньо експериментальних даних щодо впливу відбільних земель на вміст MCPDE та GE. Використання кислотно активованих відбільних земель призводить до підвищення вмісту MCPDE та GE. Однак застосування

відбілених земель з нейтральним рН є ще одним ефективним методом зниження рівнів утворення токсичних ефірів. Наприклад у [84] використання нейтральної відбілюючої глини призвело до суттєвого зниження концентрації 3-MCPDE - до 0,49 мг/кг (на 78% менше, ніж у контролі).

Цікавим також є дослідження можливості вилучення вже одержаних на стадії дезодорування MCPDE та GE за допомогою адсорбентів [85]. Застосування п'яти з дев'яти адсорбентів призвело до помітного зростання рівня ефірів гліцидолу, аморфний силікат магнію, цеоліт та синтетичний силікат магнію менше впливали на змінення рівню GE. Рівень MCPDE був більш стабільно.

Взагалі підхід до вилучення MCPDE та GE з олій після дезодорації представляється доцільним. Адсорбентом, який здатний ефективно видаляти GE виявилось активоване вугілля, виготовлене з дерева пальмової олії (має назву OPAC). Активоване вугілля промивають кислотою для досягнення високої мезопористості та кислого середовища на її поверхні. В дослідженні [86] при концентрації OPAC, промитого кислотою 30 мг / 100 мл олії, спостерігалось 95%-ве зниження рівня GE (з 3,75 до 0,2 мг/кг). Нажаль в дослідженні не встановлювався вміст MCPDE, тому таку технологічну стадію передчасно рекомендувати для застосування.

Під час термічної обробки гліцерин, аліловий спирт, сукралоза та вуглеводи в є ймовірними попередниками хлорпропанолу [87].

Одержані дані стали передумовою для створення «щадного» підходу до дезодорування: застосування двостадійне дезодорування (спочатку короткочасовий високотемпературний нагрів, потім менш високотемпературне довге «витримування» [88] або навпаки «довгий» низькотемпературний період, а потім коротке підвищення температури та витримування 250 °C протягом 5 хв [88]: Зниження на 65% порівняно зі стандартним дезодоруванням спостерігалось для 3-MCPDE (від 2 до 0,7 мг/кг) та на 35% для GE (від 2 до 1,3 мг/кг).

Ще одним підходом є зміна конструкції дезодоратору. Pudel [88] запропонував дезодорацію у короткій дезодораційній колонні. Дистиляція на короткому шляху дозволяє більш ретельно видаляти летючі сполуки без необхідності нагрівати олію до високих температур. Вакуум, застосований під час такої дистиляції становить

приблизно 10–3 мбар (порівняно з 2 до 4 мбар у звичайному процесі), що знижує температуру кипіння летких сполук. За оптимальних умов такої дистиляції відмічали зниження концентрації 3-MCPDE та GE на 90% та 98% відповідно.

Чжан та ін. [89] використовували чотири різні антиоксиданти (α -токоферол, екстракт розмарину, ліпофільні чайні поліфеноли та L-аскорбіл-пальмітат) як добавки до вибіленої пальмової олії. Антиоксиданти взаємодіють з вільними радикалами і запобігають утворенню MCPDE та GE. На основі одержаних даних автори також запропонували теорію залучення вільних радикалів до формування 3-MCPDE та GE. Екстракт розмарину (6 %) значно знизив концентрацію 3-MCPD-E (на 82,4%, з 2,44 мг/кг у контролі до 0,43 мг/кг) [89]. При застосуванні пальмового олеїну як фритюрного жиру оцінювався вплив різних антиоксидантів на утворення MCPD-E та GE також у [90]. Ефективність досліджених антиоксидантів підвищувалась у ряду: бутілгідроксітолуол <BHA <екстракт шавлії <олеорезин розмарину <третбутілхінон. Рівень утворення моно- та дігліцеролів зменшується в зазначеному вище ряду антиоксидантів, з чим, імовірно, і пов'язана ефективність антиоксидантів.

Автори дослідження [91] стверджують, що зниження рівня утворення ефірів гліцидола при застосуванні антиоксидантів відбувається за рахунок здатності останніх затримувати утворення ді- та моногліцеролів з тригліцеролів.

Найбільш економічно доцільним та ефективним виглядає поєднання декількох методів зниження вмісту MCPDE та GE, тобто втручання на різні стадії переробляння. Так для боротьби з новою загрозою зменшення попиту виробники пальмової олії у Малайзії та Індонезії сьогодні застосовують наступні підходи для зниження вмісту токсичних ефірів у рафінованих продуктах [92]:

- зменшення хлору в олії шляхом заміни частини добрив;
- зменшення вмісту вільних жирних кислот та дигліцеролів;
- промивання сирі пальмової олії водою для розчинення та вилучення хлору (використання нехлорованої води);
- стерилізація сирі олії паром, звільненою від хлору;
- промивання свіжої олії нерафінованої слаболужною водою;
- використання природної відбілювальної землі;

- зниження температури дезодорування нижче 230 °C.

Таким чином вміст MCPDE та GE в дезодорованих жирах залежить, по-перше, від виду жиру, на що впливає притаманний кожному жиру вміст попередників MCPDE та GE, а також від умов переробляння. Підсумовуючі накопичені сьогодні дані щодо впливу умов проведення дезодорування (або фізичного рафінування) на утворення MCPDE та GE, а також основні напрями зменшення їх вмісту була сформована табл. 1.7.

Таблиця 1.7 – Причини утворення 3-MCPDE та GE та основні способи зменшення їх вмісту в рослинних жирах

Фактори утворення	3-MCPDE	GE
За яким механізмом утворюються	Нуклеофільне заміщення (починаючи з 140 °C)	Радикальна реакція (> 220 °C)
Попередники	Триацилгліцероли, ефіри хлоргідринів	Моно та діацилгліцероли (за концентрації >7 %)
Умови переробки, що призводять до збільшення вмісту	Наявність кислот	Температура
Основний етап утворення	Дезодорування або фізичне рафінування	Дезодорування або фізичне рафінування
Етап утворення попередників	Гідратування, адсорбційне очищення	Дезодорування
Стійкість під час впливу високих температур	Не розпадаються при дезодоруванні або фритюрному смаженні	Леткі та руйнівні за температур > 230 °C
Способи зменшення вмісту	Обробка лугами, відмова від кислотно активованих відбійних земель, високих кількостей хлоровмісних пестицидів, хлорованої води	Обробка лугами до та після дезодорування, додавання антиоксидантів

Більш детально різні підходи до зменшення рівнів MCPDE та GE були розглянуті у статті [88]. Для безпеки харчових продуктів необхідним є постійний моніторинг потенційно небезпечних продуктів – пальмової олії, пальмового олеїну та стеарину, маргаринів, риб'ячого жиру, кокосової олії, оливкової олії romase тощо. І, не дивлячись на успіхи світової науки та техніки щодо зменшення вмісту MCPDE та GE в харчових продуктах, проблема їх наявності все ще залишається актуальною. Актуальним є запит на суттєве зменшення температури дезодорування як системний підхід до вирішення багатьох проблем стадії дезодорування.

1.3.2 Склад летких компонентів жирів, формування індивідуального запаху

Леткі речовини (Volatile organic compounds або VOCs) є важливою індивідуальною характеристикою рослинних олій, так як відповідають за аромат та смак конкретного різновиду олій. Вони характеризуються малою молекулярною масою (менше 300 о.а.м.) [39], легко випаровуються при кімнатній температурі. Відомо, що леткі речовини мають точки кипіння ≤ 100 °C і / або тиск пару > 1 мм рт. ст. при 25 °C [93]. Одоруючі (ароматичні) сполуки слід відрізняти від летких сполук, тому що останні не завжди характеризуються власним специфічним запахом. Харчові продукти різних типів мають близько 12 000 летких сполук, однак лише близько 5% з них відіграють значну роль у формуванні аромату цих продуктів [94]. Вони можуть сприйматися нюховою системою людини, якщо присутні у концентраціях, що перевищують поріг їх запаху.

Сьогодні метод відбору проб летких речовин HS-SPME в сполученні з ідентифікацією за допомогою газової хроматографії в поєднанні з квадрупольною мас-спектрометрією GC-MS є загальноприйнятим для аналізу летких жирів [95]. При його застосуванні вдається ідентифікувати та визначити в оліях концентрації більше 100 летких сполук. Більшість рослинних олій містять альдегіди (перш за все ацетальдегід, пропаналь, 3-метілбутаналь, пентаналь, гексаналь і гептаналь), вуглеводи (гексан), спирти (н-бутанол і гексанол-1), кетони (гексанон-2 і гептанон-2) та естери (гексілацетат), фурани, сполуки сірки та терпени. Склад летких залежить

перш за все від жирнокислотного складу олій та їх окисного статусу. За кількістю летких олій також сильно відрізняються.

1.3.2.1 Леткі соняшникової олії

За різними дослідженнями [96, 101] соняшникова олія містить відносно невисокі кількості летких. Склад основних летких соняшникової олії, сенсорні пороги їх сприйняття, вміст у свіжій та окисненій оліях наведений у табл. 1.8.

Внаслідок впливу на склад летких багатьох факторів у різних дослідженнях наводяться неспівпадаючі дані щодо кількісного і навіть якісного складу летких соняшникової олії (колонки 3,4 табл. 1.8). Однак в цілому речовинами, що найбільш суттєво впливають на відчуття смаку та аромату соняшникової олії є наступні: 2-метил-пропаналь, 3-метил-бутаналь, 2-метил-бутаналь, камфен, 2,5-диметил-піразин, 3-нонен-2-он, 3-метил-2-бутеналь, циклогексан, 2-пентанон, 2-гексенал, (Е,Е)-2,4-нонадієнал, 3-етил- 2,5-диметил-піразин, 2-н-бутилфуран, 2-фуранметанол і N-метилен-етенамін.

Всі ці речовини характеризуються різними порогоми сприйняття. Альдегіди – основні леткі компонентами соняшникової олії. Дуже вагомо, що для них характерні низькі пороги сприйняття. Наприклад, для пентаналю – 38 нг/л, гексаналю – 51 нг/л, гептаналю – 48 нг/л, октаналю – 9,3 нг/л, нонаналю – 12 нг/л, деканалю – 4,3 нг/л тощо [13]. Таким чином, переважно альдегіди впливають на специфічні смак та аромат різних олій, а також зміну їх сенсорних характеристик в результаті окиснення (альдегіди є найбільш вагомими вторинними продуктами окиснення (табл. 1.9). Найбільше соняшникова олія містить наступних альдегідів: гексаналь, пентаналь, (Е)-2-гексеналь, (Е)-2-пентеналь, 3-гексеналь, 2-метилбутаналь, 3-метилбутаналь, октаналь, нонаналь, деканаль, (Е,Е)-2, 4-декадієнал.

Таблиця 1.8 – Основні одоруючі соняшникової олії нерафінованої свіжої та окисненої та сенсорні характеристики одоруючих

VOCs	Сенсорний поріг, мкг/м ³ ,(опис запаху) [97,98,99]	Вміст летких		
		мкг/кг [100]	(мкг/м ³) [101]	Через 40 годин смаження при 180 °С, (мкг/кг) [100]
Альдегіди				
Гексаналь	11 (трава, зелений, згірклий, сальний, жирний)	343.07	720.9	1489.7
Гептаналь	85 (прогірклий, жирний, цитрусовий)	60.19	142.52	248.28
(Е)-2-гексеналь	25 (зелений, банан, альдегідний, жирний, сирний)	106.72	147.86	204.95
Октаналь	170 (альдегідний, восковий)	107.84	168.42	303.69
(Е)-2-гептеналь	88 (жирний, мильний, мигдальний)	1621.67	2133.85	3105.86
Нонаналь	12 (цитрусовий, зелений, жирний, масляний, мильний, сальний, фруктовий)	664.50	1255,5	1574.58
(Е)-2-октеналь	20 (жирний, мильний, зелений, масляний, свіжий)	185.44	617,4	1157.68
Деканаль	430 (квітковий, апельсинова цедра, мильний, жирний, зелений, свіжий)	217.7	300,7	426.09
(Е)-2-ноненаль	10 (зелений, мильний, огірковий)	67.9	167,4	247.14
(Е)-2-деканаль	3,2 (схожий на апельсин)	75.0	288,6	338.51
(Е,Е)-2,4-нонадеканаль	(жирний, воскоподібний, курячий жир)	19.54	68,0	115.71
2-ундеканаль	5 (свіжий, фруктовий, цитрусовий)	54.22	187.44	207.2
2,4-декадієналь	10 (апельсиновий, солодкий, свіжий цитрусовий, жирний, зелений)	258.84	805.99	1044.71
(Е,Е)-2,4-декадієналь	5 (жирний, курячий, альдегідний, зелений, смажений і картопляний)	813.0	2648.23	3646.54

<i>продовдження табл. 1.8</i>				
спирти				
1-октен-3-ол	2,7 (рибний, земляний, зелений)	353.36	557.2	795.82
1-пентанол	400 (бальзамічний)	63.64	142.24	295.77
1-ундеканол	(свіжий, восковий, рожевий)	67.74	95.63	162.38
2-додеканол		40.32	58.34	98.45
2-бутіл-1октанол		не досл.	25.52	43.01
1-нонен-3-ол	(земляний, грибний, зелений)	не досл.	19.65	31.54
Кетони				
2,4-Гептандіон	140	15,0	189,8	244,8
3-Гексен-2-нон		не досл.	47,6	218,1
3-метіл-3-бутен-2-нон		94.73	121.38	147.40
4-Метил-3-гептанон		22.19	72.7	109.32
3-Ноне-2-нон		28.6	67.35	94.53
Кислоти				
Гексанова кислота	3000 (кислий, жирний, сирний)	71.2	313.05	711.87
Пентанова кислота	100 (кислотний, молочний з молочно-сирними відтінками)	не досл.	9,2	120.60
Нонанова кислота	12 (зелений, жирний)	не досл.	не досл.	57.65
Гептанова кислота	5 (сирний, фруктовий, жирний)	не досл.	не досл.	26.37
Вуглеводні				
Ундекан	30 (фруктовий, кетоновий)	365.37	429,8	377.45
Гексадекан		не досл.	171.6	138.80
Тетрадекан		46.6	70.48	87.29
Фурани				
2-пентіл-фуран	181 (масляний, зелений)	149.83	339.62	820.43

Серед інших летких соняшникової олії, що присутні в помітних кількостях – спирти, вуглеводні, кислоти та кетони. Спирти зазвичай утворюються в результаті розкладання ненасичених жирних кислот [102]. 1-октен-3-ол є основним спиртом соняшникової олії. Однак в цілому спирти характеризуються високими порогоми сприйняття, малоймовірно, що вони суттєво впливають на сенсорні характеристики олії [103]. Ненасичені спирти мають нижчий поріг запаху порівняно з насиченими і, таким чином, їхній внесок у органолептику олій більше [104].

Кетони утворюються в результаті ферментативного розкладання поліненасичених жирних кислот, під час деградації амінокислот або реакції Майяра. Вміст кетонів збільшується в процесі окиснення [100].

Соняшникова олія містить і леткі кислоти, основні з них наступні: гексанова, пентанова, нонаєва, октанова. Відомо, що жирні кислоти з коротшим ланцюгом мають прогірклий смак, і вони виявляються більш чуттєво, ніж жирні кислоти з довшим ланцюгом, тобто пороги запаху зростають зі збільшенням довжини ланцюга [105]. Вплив алканів на зміну органолептичних показників вважається несуттєвим також через високі пороги сприйняття їх запаху [105]. Найбільшим у соняшниковій олії є вміст ундекану. Основний фуран у смаженій соняшниковій олії – 2-пентил-фуран також є одним із продуктів окиснення лінолевої кислоти. Вплив високих температур, звісно, є фактором суттєвої зміни складу та концентрації летких жирів, у тому числі, соняшникової олії (остання колонка табл. 1.8).

1.3.2.2 Леткі риб'ячого жиру

Жиром, для якого особливо важливе зменшення інтенсивності його аромату є риб'ячий жир.

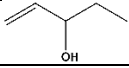
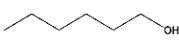
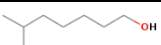
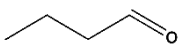
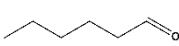
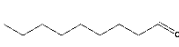
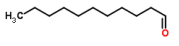
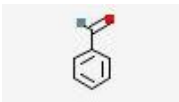
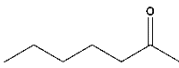
Риб'ячий жир відноситься до функціональної їжі, тому що є джерелом поліненасичених жирних кислот. Особливо важливим є вміст омега-3 жирних кислот. Вони відіграють важливу роль у серцево-судинному здоров'ї людини [106]. Однак сирий риб'ячий жир містить і небажані сполуки, які погіршують його стабільність і якість: вологу, фосфоліпіди, жирні кислоти, пігменти. Окремою проблемою є

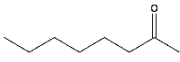
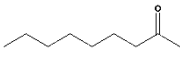
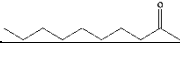
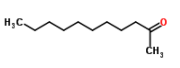
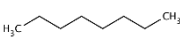
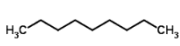
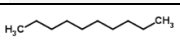
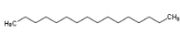
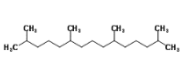
неприємні смаки та аромати, характерні для риб'ячого жиру і пов'язані, передусім, з його легкою здатністю до окиснення. Якість риб'ячого жиру поліпшують шляхом його рафінування – послідовним виконанням стадій гідратування, нейтралізування, адсорбційного очищення і дезодорування. При високих температурах дезодорування поліненасичені жирні кислоти нестабільні, і термічна обробка викликає побічні реакції, такі як окиснення, полімеризація, циклізація, геометрична ізомеризація та міграція подвійних зв'язків. [107]. Тому особливо важливо, саме для риб'ячого жиру, з одного боку все ж таки проводити дезодорування через його специфічну органолептику, з іншого – проводити його при якомога більш низьких температурах.

В останні роки відбувається пошук способів проводити дезодорування риб'ячого жиру при менших температурах. Наприклад, відома технологія *short-path distillation*. Коротка перегонка характеризується малим часом перебування продукту у випарнику під дуже низьким робочим тиском [107]. У [108] суттєве зменшення запаху було досягнене екстракцією жиру тунця та кальмару *n*-гексаном та нанофільтрацією з використанням мембран з атомними одиницями маси 360 а.о.м. Значення активності запаху (VOCs) було значно зменшено за рахунок видалення близько 80 % одоруючих компонентів. У [109] як метод дезодорування була запропонована рідинно-рідинна екстракція.

Склад летких сполук риб'ячого жиру наведений у табл. 1.9. Слід пам'ятати, що риб'ячий жир – поняття, узагальнююче ліпідну частину багатьох риб та інших морських організмів, тому має суттєві відмінності по складу, у тому числі і леткої частини. Вміст та склад летких сполук різних жирних продуктів неможливо розглядати окремо від окисного статусу продукту, тому що помітна кількість летких речовин утворюється в процесі окиснення – альдегідів, кетонів, спиртів тощо.

Таблиця 1.9 – Склад основних летких сполук риб'ячого жиру та їх сенсорні характеристики

Найменування компонента	Опис запаху [97]	Сенс орни й поріг (мг/л) [110, 97]	Структу- ра [97]	Відносний вміст летких сполук, %	
				Сирий риб'яч ий жир [110]	Дезодор ований риб'ячи й жир [110]
Спирти					
1-пентен-3-ол	Рибний	400		0.89	0.15
циклопентано л	зелений, листовий, приємний	125		0.79	-
1-пентіл-3-ол	камфорний	-		1.20	-
1-гексанол	квітка, фрукти, зелений, трава, дерево	250		1.03	0.47
Ізооктанол	-	-		0.25	1.38
4-етил- Бензолметано л	-	-		1.78	1.11
Альдегіди					
Бутаналь	банан, зелений, гострий	9			
Гексаналь	рибний, трав'янистий	4.5		2.13	0.75
Нонаналь	цитрусовий, жирний, квітковий, зелений	1		2.76	2.52
Ундеканаль	цитрусовий, жирний, квітковий, зелений	5		1.27	1.75
Бензальдегід	мигдальний, фруктовий, пудровий, горіховий	350		0.74	0.53
2- Етилкротоно- вий альдегід	гострий	-		1.14	0.20
Кетони					
2-гептанон	болгарський перець, блакитний сир	140		0.31	0.18

2-октанон	цвіль, перестиглі плоди, мило	50		0.42	0.42
2-нонанон	фруктовий, солодкий	5.5		5.93	-
2-деканон	жирний, фруктовий	35		0.32	0.52
2-ундеканон	свіжий, зелений, апельсин, ананас, троянда	7		1.45	2.44
Ацетон	хімічний, ефірний, сінний, нудотний, гострий	20		0.85	-
Вуглеводи					
Октан	алкан, жир, квітка, олія, солодкий	940		2.29	-
Нонан	алкановий	2150		1.03	0.29
о-ксилол	герань	450		-	0.08
Етилбензол	сильний	2205		-	0.33
Циклопентан	герань	-		0.39	-
Декан	алкановий	4000		0.31	-
Пентадекан	алкановий	>130 00		17.73	19.91
Гексадекан	алкановий	>130 00		0.41	0.46
Гептадекан	алкан, гострий	-		5.93	6.12
2,6,10,14- тетраметилпе нтадекан	-	-		8.80	5.56

Найбільшою зі всіх летких компонентів риб'ячого жиру є частка вуглеводів (40 % від загальної кількості летких у сирому жирі, 35 % - у дезодорованому [111]). Однак через високі пороги сприйняття вуглеводів малоймовірно, що вони впливають на смак та запах риб'ячого жиру. Бутаналь, гексаналь, нонаналь, ундеканаль, 2-нонанон і ундеканон є ключовими летючими компонентами риб'ячого жиру [111]. Ці сполуки надають йому риб'ячого, трав'яного запаху, земляного, квіткового запаху тощо [112]. Крім того, три кетони (2-гептанон, 2-октанон і 2-деканон) містяться в риб'ячому жирі в кількостях, вищих за пороги сприйняття [111], додаючи йому фруктового, мильного, солодкого, смаженого аромату. Таким чином слід розрізняти поняття летких та одоруючих речовин. Альдегіди становлять лише близько 13 % від суми всіх летких риб'ячого жиру [113], однак, як видно з аналізу сенсорних характеристик летких (табл. 1.9) низькими порогами сприйняття характеризуються лише альдегіди та деякі кетони. Тобто саме ці сполуки, ймовірно, вносять найбільший вклад у відчуття специфічних запаху та смаку риб'ячого жиру.

1.3.3. Гіпотеза можливості низькотемпературного дезодорування жирів

Як показано в розділі 1.3.2 за результатами досліджень останнього десятиріччя встановлено, що основними одоруючими компонентами жирів (леткими речовинами з низькими порогами сприйняття) є альдегіди і, для деяких жирів, кетони. Тому можна сформулювати робочу гіпотезу про можливість дезодорування або суттєвої зміни запаху жирів за умов виділення з них низькомолекулярних альдегідів і кетонів.

Відома реакція між альдегідами та спиртами, яка приводить до утворення ацеталей (рис. 1.5). Ацеталі характеризуються іншими сенсорними профілями та нижчими за відповідні альдегіди температурами кипіння [97], тобто їх легше видалити зі складу жиру, а самі вони характеризуються приємними квітковими ароматами (рис. 1.5).

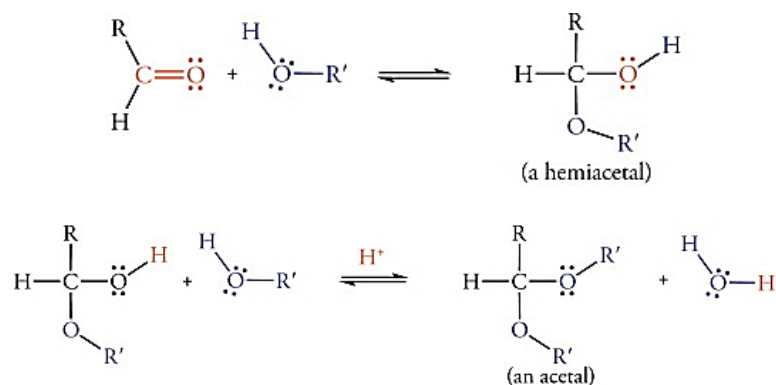


Рисунок 1.5 – Одержання напівацеталю та ацеталю [114]

Подібна реакція з утворенням кетаналей характерна і для кетонів (рис. 1.6):

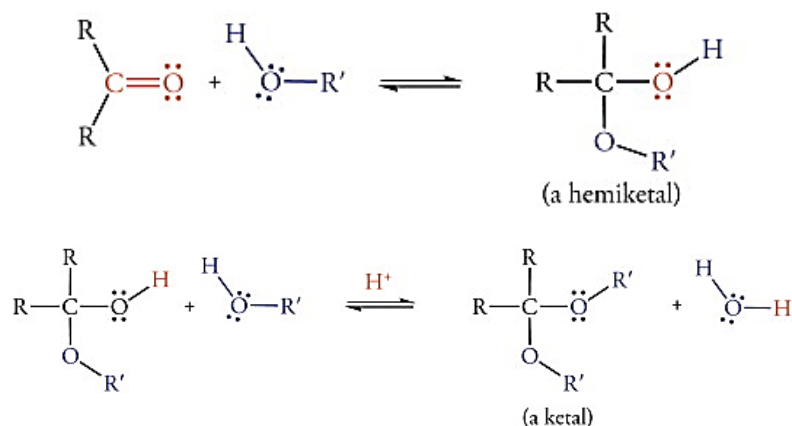


Рисунок 1.6 – Одержання напівкетаналю та кетаналю [114]

Синтез ацеталю зазвичай проводиться в умовах каталізу з сильними рідкими неорганічними кислотами, такими як сірчана та фосфорна кислоти в якості каталізаторів. Одержання ацеталей в технологіях хімічного синтезу типово проводять обробкою карбонільної сполуки спиртом та/або відповідним ортоформатом у присутності кислотного каталізатору [114]. Перспективним для промислового одержання ацеталей вважається застосування етанолу (поновлювальна сировина) та сильної рідкої неорганічної кислоти, як сірчана та фосфорна кислота як каталізатору [115]. Напівацеталі утворюються простим додаванням спирту до альдегіду (або напівкеталі зі спирту та кетону). Як і всі добавки до карбонілів з нейтральними нуклеофілами, реакція відбувається швидше у присутності кислоти, але це не є абсолютною вимогою: напівацеталі досить добре утворюються в нейтральних

умовах. Однак для того, щоб напівацеталь досяг повного ацеталу, необхідно додати ініціатор – кислотний каталізатор для проведення реакції (рис. 1.5, 1.6). Реакція є рівноважною, тому всі етапи можуть бути зворотними. Щоб перейти від ацеталу назад до альдегіду або кетону, потрібно просто нагріти ацеталь у воді в присутності кислоти.

1.4. Побічні продукти перероблення рослинних жирів

Інтерес до використання таких побічних продуктів перероблення рослинних жирів, як лецитини і токоферолі лише зростає останні роки. Однак на жаль за деякими показниками ці корисні продукти не відповідають світовим вимогам. Для того, щоб перетворити фосфатидні концентрати, дезодораційні дистиляти на матеріали з доданою вартістю, необхідно розробити нові технологічні прийоми одержання з них товарних продуктів заданої якості. Це представляє значну проблему, враховуючи їх хімічну складність.

1.4.1. Одержання лецитину

На стадії гідратування одержується коштовний побічний продукт – фосфатидний концентрат або рідкий лецитин, що знаходить попит в харчовій, фармацевтичній промисловості тощо через свої численні технологічні функції [116]).

Галузь виробництва і застосування лецитинів сьогодні є сформованою, але кілька факторів сьогодні впливають на її зміни. Соя є основним світовим джерелом лецитину, однак в даний час зростає потреба у лецитині з інших джерел, які не відносяться до генетично модифікованих організмів (ГМО), перш за все це соняшник. Хоча було показано, що лецитин із ГМО сої еквівалентний лініям, що не містять ГМО, європейський ринок віддає перевагу не-ГМО лецитину [117]. Відкриття ліпосом забезпечило новий та більш ефективний спосіб доставки ліків, заснований на використанні лецитину. Один з компонентів лецитину – холін відноситься до фізіологічно необхідних інгредієнтів їжі (вітамін B4), тому очікується підвищений попит на лецитин як дієтичну добавку [118]. Все це розширює галузь

застосування соняшникового лецитину, свідчить про підвищення попиту та, імовірно, ціни на нього.

Більшість комерційних лецитинів одержані гідратуванням соєвої екстракційної олії (внаслідок високого вмісту фосфоліпідів в цій сировині – близько 1,8 %). При цьому використовують 1 – 2 % води або пари при температурі 70 °С. Одержану фосфоліпідну емульсію (вміст води 25 – 50 %) відділяють за допомогою сепараторів (розділення відстоюванням та декантацією, звісно, значно менш коштовний процес через високу вартість сепараторів, але займає більше часу та не призводить до чіткого розділення фаз). До фосфоліпідної емульсії перед сушкою додають відбілювачі та/або розріджувачі. Одержаний після сушки продукт (вміст води менше 1 %) називається «нерафінованим» або «натуральним» лецитином (або фосфатидним концентратом), зі вмістом фосфоліпідів 60 – 70 % та олії 30 – 35 %. Різні країни використовують дещо відмінні методики дослідження якісних показників лецитинів і, звісно, дещо різні вимоги до них. Порівняльний аналіз вимог до лецитинів зведено до табл. 1.10. Істотна різниця спостерігається у визначенні таких показників, як масова частка механічних домішок та колірне число.

На основі натурального лецитину одержують цілий ряд продуктів (натуральний, знежирений, фракціонований, хімічно модифікований), які характеризуються дещо різними технологічними властивостями і, тому, галуззю застосування.

Лецитин виконує численні функції в харчових продуктах [118,119]: емульгування, солубілізація, є диспергатором, змочувачем, мастильним антипригарним матеріалом, контролює кристалізацію та комплексоутворення, допомагає знизити в'язкість та коефіцієнт розбризкування, є антиоксидантом. Важливим також є терапевтичний ефект лецитинів – вони незамінні для росту, розвитку та функціонування всіх соматичних кліток організму, є антиоксидантами, приймають участь в роботі нервової системи, виконують ще багато інших функцій [120]. Таким чином лецитин є багатofункціональним харчовим інгредієнтом з широкою галуззю застосування.

Таблиця 1.10 – Вимоги до лецитинів

Назва показника	СОУ 15.4-37-212:2004 "Концентрати фосфатидні. Технічні умови"	ГОСТ 32052-2013 Добавки пищевые. Лецитины E322	EU E 322 [16]
Ацетононерозчинні, %	60	60	60
Масова частка води та летучих речовин, %	1,0	1,0	Не більше 2 % витрат при висушуванні (105 °С, 1 год)
Масова частка механічних домішок	Масова частка речовин, нерозчинних в етиловому ефірі, не більше 1.5 %	Масова частка речовин, нерозчинних в толуолі, не більше 0.3 %	Речовина, нерозчинна в толуолі - не більше 0,3 % (деякі фірми застос. показник нерозчинні в гексані ≤ 0.5 %)
Кислотне число, мг КОН/г, не більше ніж	Кислотне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, мг КОН/г не більше 10	36	36
Пероксидне число, ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг, не більше ніж	Пероксидне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, не більше 10 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг	10	10
Вязкість при 25 °С, Па·с, не більше	12	12	12
Колір	Кольорне число, мг йоду, не больше – 8 (1 %-й розчин в гексані)	Колір 10% р-ну в толуолі, мг йоду не більше – 80	Кольор по шкалі Гарднера – 17

Соняшниковий лецитин по своїм емульсійним характеристикам, впливу на кристалізацію інших жирів (перш за все мається на увазі у шоколаді) та іншим основним технологічним характеристикам є подібним до соєвого лецитину, який сьогодні вважається найліпшим [121,122]. Фармацевтичні напрями, особливо ті, що стосуються ліпосом, вимагають збільшення кількості рафінованих лецитинів [118]. Також очікується підвищений попит на лецитин як дієтичну добавку.

Три основні проблеми соняшникових фосфатидних концентратів, вироблених в Україні, які часто не дають змогу їх називати міжнародним терміном «лецитин» - можливий високий вміст механічних домішок (нерозчинні в гексані або нерозчинні в толуолі, або нерозчинні в етиловому ефірі по нормативним документам різних країн), висока в'язкість та наявність сильного аромату і присмаку (табл. 1.10).

Проблема високого вмісту механічних домішок вирішується шляхом ефективної фільтрації олії перед рафінацією (для цього застосовуються сепаратори). Не існує потреби її вирішувати у рамках нового наукового дослідження. Зниження в'язкості лецитину та його дезодорування представляються більш складними для вирішення задачами.

В'язкість лецитинів є складним параметром, який залежить від вмісту ацетононерозчинних речовин (власне фосфоліпідів), вологості, вмісту металів, жирних кислот, жирнокислотного складу ацилів фосфоліпідів тощо. Як правило, при більш високому вмісті ацетононерозчинних речовин та води отримують більш високу в'язкість, тоді як підвищений вміст вільних жирних кислот часто зменшує в'язкість [119]. При вмісті ацетононерозчинних у соєвому лецитині близько 62 % можливо одержання рідкого лецитину. При вмісті 65 % вже одержується так звана пластична форма (plastic form), коли лецитин має мазеподібну, пластеліноподібну консистенцію. Також лецитин має тенденцію «пластифікуватися» в процесі зберігання, тобто підвищувати в'язкість. Важливо зазначити, що максимальна тенденція до пластифікування спостерігається при вологості близько 0,7 %.

В'язкість соєвого лецитину не повинна перевищувати 12 Па*с (при 25 °C). Найчастіше на підприємствах отримують соєві лецитини помітно більшої в'язкості -

високов'язкі, часто вже не текучі, «пластифіковані» (англ. «plastic forms»). Для транспортування і застосування такі лецитини необхідно розплавляти. Працювати з ними технологам незручно. Крім цього, більш рідкі лецитини легше розподіляються в харчових продуктах і краще виконують свої функції. Тому більшість споживачів лецитинів бажають отримати продукт з в'язкістю 8 - 12 Па*с. Ще більш розповсюдженою є ситуація, коли свіжий соняшниковий лецитин є рідким, але в процесі зберігання «пластифікується». Для зменшення в'язкості фосфатидних концентратів найпростішим варіантом є використання розчину кухонної солі, який вводиться на стадії сушки фосфоліпідної емульсії. Сіль не тільки знижує в'язкість лецитину, але і дозволяє менш травматичне для лецитину провести процес сушіння (світліший кольор, менше нагару тощо [118,119]. Однак наявність солі в лецитині може вплинути на показник вмісту механічних домішок (сіль нерозчинна ні в етиловому ефірі, ні в гексані), тому доцільно використовувати інші розріджувачі.

Рідкі лецитини, як правило, відповідають ньютонівським характеристикам. На значення в'язкості впливають вміст фосфоліпідів, вміст вологи, вміст металів. Збільшення вмісту фосфоліпідів та вологи дає збільшення в'язкості. Присутність металів зменшує в'язкість лецитинів [123].

Встановлено, що соєвий лецитин має найнижчу в'язкість у порівнянні з лецитином ріпаку та соняшнику. Висока в'язкість соняшникового лецитину пояснюється наявністю довголанцюгових восків [118].

Фосфоліпідна емульсія в процесі висушування змінюється з рідини типу Бінгем (безперервна вода) на рідину псевдопластичну (безперервна фаза). Максимум в'язкості має місце на інтервалі 6,9 – 19,3 % вмісту вологи, що ускладнює процес висушування лецитину в тонкій плівці [124]. Унікальна реологія системи лецитин-вода має основний вплив на труднощі при висушуванні лецитину. Висушений лецитин навіть при низькому вмісті вологи проявляє значну в'язкопружну поведінку, до ступеня, який зазвичай не асоціюється з низькомолекулярними полімерними ланцюгами. Це відбувається через утворення електростатичного гелю, який виникає внаслідок зарядженої природи міцел і суттєвого дипольного моменту молекул фосфоліпідів. Фосфоліпідна емульсія складається з приблизно 35 % фосфоліпідів, 50 % води та 15 % олії [124].

Соняшниковий лецитин, на відміну від соєвого, характеризується, хоча і приємним, але сильним ароматом та присмаком смаженого насіння/горіхів. Тому для його використання в більшому різноманітті харчових продуктів, соняшниковий лецитин необхідно дезодорувати. Дезодорування лецитину є складною задачею. Промисловий підхід до дезодорування ліпідів, заснований на різній гнучкості парів триацилгліцеридів та інших супутніх їм в жирах речовин відбувається при високих температурах – зазвичай від 190 до 260 °С, застосування такого методу недопустиме для лецитинів, які є термолабільними речовинами, схильні до реакцій меланоїдиноутворення, окиснення тощо [125].

Більшість летких сполук лецитинів можна характеризувати як продукти автокатолітичного розкладання ненасичених жирних кислот фосфоліпідів (табл. 1.11). Ізофорон головним чином відповідає за небажаний аромат знежиреного соєвого лецитину (утворюється, імовірно, в результаті контакту лецитину з ацетоном). Кілька азотовмісних сполук, наприклад, нітрили, ацетоксим та 4,5-діметілізоксазол, були визначені як унікальні леткі сполуки з фосфоліпідів. Основними одоруючими лецитинів є кетони, також вони містять альдегіди, спирти, лактони, ефіри, ароматичні та аліфатичні вуглеводні тощо [125]. З огляду на різноманітність одоруючих лецитинів розробка способів дезодорування останніх є складною науково-технічною задачею.

1.4.2.Одержання токоферолів з дезодораційного дистиляту

Летючі компоненти, що відокремлюються від тригліцеролів в ході дезодорування складають так званий дезодораційний дистилят (ДД). Склад ДД залежить від виду олії, умов дезодорування, від того, був обраний фізичний або хімічний тип переробляння, конструкції дезодоратору та скрубера. ДД містить багато корисних та кошкових компонентів – жирні кислоти, токофероли, стероли, однак в ньому також концентруються забруднювачі олій – пестициди, леткі ПАУ, діоксини, ПХБ, а точніше їхні леткі фракції, тільки вони потрапляють до ДД, який без ретельного очищення не можна застосовувати в харчових цілях.

Таблиця 1.11 – Склад летких соєвого знежиреного лецитину [125].

Аліфатичні вуглеводні	2,2,4-триметілгептан, 1,1, 2-метіл-2-бутен, 1-пентен, 2,5-діметіл-2,4-гексادیєн, 2-октен 1,3-октадієн, 4-октен, лімонен
Ароматичні вуглеводні	Бензол, толуол, 1,4-діметілбензол, 1,3,5-триметілбензол, ізопропілбензол, 1,2,4,5-тетраметілбензол, 1,3-діметіл-5-етілбензол, 1,2-діметіл-4-етілбензол, 1,2-діетілбензол, 1-метіл-4-ізопропілбензол, 8-1,3-діізопропілбензол, 1,4-діметіл-3-ізобутилбензол, інден, 2,3-дигідроінден (індан), 1-метілінден, стирол, метілстирол, нафталін, 1,2-діхторобензол
Кетони	3-метіл-2-бутанон, 3-метіл-3-бутен-2-он, 2,3-пентандіон, 4-метіл-2-пентанон, 3-пентен-2-он, 4-метіл-3-пентен-2-он, 3-метіл-4-пентен-2-он, 4-метіл-4-пентен-2-он, 2-гексанон, 3-гексанон-5-гексен-2-он, 1-ацетілциклогексен, 3-метіл-2-циктогексен, 3,5,5-триметіл-1-2-циклогексен-1-он (ізофорон), 2-гептанон 3-гептен-2-он, 6-метіл-3,5-гептадієн-2-он, 2,6-діметіл-2,5-гептадієн-4-он, 2-октанон, 3-октанон, 3-октен-2-он, 3,5-октадієн-2-он, 2-нонанон, ацетофенон, тридеканон
Альдегіди	Гексаналь, 2-метіл-2-пентеналь
Спирти	1-пентанол, 1-октен-3-ол
Ефіри	н-Пентілацетат, 3-ацетоксі-1-бутен, 1-ацетоксі-1,3-бутадієн, метілметакрілат
Лактони	Лактон-4-гідроксібутанова кислота, лактон-3-метіл-4-гідроксіпентанова кислота, лактон
Нітрили	н-бутил нітрил, ізобутил нітрил, метілбутил нітрил, 3-гідроксі-4-ціано-1-бутен, н-пентіл нітрил, н-гексил нітрил

Найбільше в світі виробляється ДД пальмової олії – близько 3 млн т [39] та використовується, в основному, як вихідна сировина для виробництва біодизеля та відновлюваних джерел дизельного палива. Також ДД використовується для виробництва свічок, мила та олеохімікатів, в останній час – токоферолів. Застосовують ДД і як складову кормів для тварин.

ДД, особливо соєвої, соняшnikової олій є можливим джерелом натуральних токоферолів та стеролів і, звісно, жирних кислот. Жирні кислоти одержують з ДД давно, технологічною задачею є одержання відокремлення токоферолів та стеролів. Природні токоферолі спочатку виділяли з олії зародків пшениці, але сьогодні в основному отримують із ДД соєвої олії. Виробники токоферолу особливо зацікавлені в дистилятах із вмістом > 15% токоферолів [126].

На сьогодні ціна натуральних концентратів токоферолів продовжує зростати передусім через перевищення попиту пропозиції. Тому виробництво природних токоферолів з соняшnikового ДД, розробка ефективних технологій їх очищення та концентрування – один з найближчих шляхів одержання додаткового прибутку вітчизняними підприємствами з перероблення олій.

Відомі багато принципово різних способів одержання концентратів токоферолів з дезодораційного дистиляту. До цих методів належать:

1. Концентрація токоферолів шляхом омилення деодистиляту, екстракцією неомилювальних речовин, серед яких містяться і токоферолі [Пат. US20080015367, пат. SU 1771474, пат. EP0171009B1, пат. RU 2485111 C1, пат. US4550183 A, пат. US4550183 A, пат. US3335154A, пат. US2263550 A]. Недоліком цих способів є те, що окрім токоферолів концентруються всі неомилювальні речовини деодистиляту, що знижує цінність отриманої суміші.

2. Концентрація токоферолів шляхом естерифікації вільних жирних кислот нижчими одноатомними спиртами з подальшою їх екстракцією полярними і неполярними розчинниками [Пат. US5660691 A, пат. US5646311 A, пат. US5487817 A, пат. US4454329 A]. Дані методи є економічно не вигідним у порівнянні з іншими описаними способами, оскільки процес естерифікації є багатостадійним та потребує

коштовного апаратурного оформлення.

3. Комбінації двох описаних вище методів [пат. US7575767 B2]. Ці методи також є економічно недоцільними, оскільки включають стадію етерифікації вільних жирних кислот, недоліки якої описані у п.2.

4. Концентрація токоферолів шляхом їх адсорбції на іонообмінних смолах [пат. US3122565 A]. Цей спосіб є найбільш привабливим, оскільки не потребує багатостадійної переробки. Проте для найбільш ефективного його застосування стоїть задача підбору кращого з технологічної та економічної точки зору адсорбенту.

Відомі способи одержання токоферолів з дезодораційного дистиляту є багатостадійними, вимагають застосування високих температур та глибокого вакууму. Новий спосіб повинен включати якомога меншу кількість стадій, не потребувати високих температур.

1.5. Псування рослинних жирів

Рослинні жири є складною сумішшю різноманітних сполучень переважно ліпідної природи. Тому не дивно, що причин їх псування існує досить багато.

Деградація рослинних жирів шляхом окиснення під час добування, переробляння, зберігання та використання давно визнана головною проблемою промисловості харчових олій [127]. Окиснення харчової олії призводить до небажаного смаку, запаху, втрати поживних речовин та утворення токсичних сполук.

1.5.1. Причини та наслідки процесу окиснення рослинних жирів

Окиснення жирів – це природний процес, первинними продуктами окиснення завжди є гідропероксиди. Однак вони досить нестабільні і розкладаються до вторинних продуктів, які включають альдегіди, кетони, спирти, епоксидні сполуки та кислоти. Вторинні продукти окиснення викликають неприємні запахи та присмаки [128]. Такі фактори, як наявність та концентрація кисню, заліза, міді, опромінення, тепла прискорюють пероксидне окиснення жиру. Воно відбувається

вже в процесі добування жирів або олій [129]. Гідропероксидація, ще в більшій мірі, вторинні продукти окиснення – небезпечні для організму людини речовини, які не тільки погіршують якість жирів, а й завдають шкоду при їх споживанні. Надмірне утворення вільних радикалів та активних форм кисню, може безповоротно пошкодити клітини та біомолекули з подальшим накопиченням окислювально-модифікованих продуктів [130]. Ссавці мають складну багатоступінчасту антиоксидантну систему для регулювання кількості вільних радикалів. Антиоксидантна система організму містить ферментативні та неферментативні елементи і включає ендogenous та екзогенні антиоксиданти [131]. Екзогенні антиоксиданти життєво необхідні організму людини для повноцінного функціонування. Збагачення їжі антиоксидантами – одна з задач харчової промисловості.

1.5.2. Типи окиснення харчових жирів

Під час зберігання олія схильна до ферментативної і неферментативної окисної деградації. Неферментативне окиснення поділяють на автоокислення та фотоокислення (також відоме як фоточутливе окиснення) [132].

Ферментативне окиснення (гідроліз) олії відбувається в присутності вологи та ферментів, таких як ліпоксигенази, естерази, циклооксигенази та цитохроми P450. Ферментативне окиснення також призводить до утворення гідропероксидів [133].

Автоокиснення опосередковується автокаталітичною генерацією та реакцією вільних радикалів (радикальні форми ацилгліцеринів) або триплетного кисню ($^3\text{O}_2$) з олією. Фотоокиснення – ультрафіолетом або синглетним киснем ($^1\text{O}_2$) [134]. Автоокислення призводить до утворення гідропероксидів ліпідів як основного продукту окиснення.

Встановлено, що хлорофіли та фенольні сполуки знижують автоокислення олії; тоді як каротиноїди та токоферолі знижують фотоокислення [135].

Погіршення окисного стану жирів оцінюють за кислотним числом, яке встановлює кількісні результати гідролітичних реакцій; пероксидним числом

(кількість накопичених гідропероксидів), анізидиновим числом і TBARS є індексами вторинних окиснювальних реакцій [136].

1.5.3. Наслідки процесу окиснення жирів для організму людини

Продукти окиснення викликають в організмі людини мутації, старіння, інсульт, емфізему, хвороби серця та рак [137]. В останніх дослідженнях повідомляється, що прийом багаторазово нагрітої олії значно підвищує артеріальний тиск, також збільшує ризик гіпертонії, гістологічних відхилень та змін в генетичному матеріалі [138]. Старіння вважається неминучим біологічним процесом [139], що супроводжується широким спектром порушень, включаючи втрату здатності до відтворення та регенерації. В даний час існує більше 300 теорій старіння. Тим не менш численні дослідження продемонстрували, що активні форми кисню (АФК) беруть участь у основних процесах, пов'язаних зі старінням [140]. Ці спостереження сформували вільнорадикальну теорію старіння, пізніше названу теорією старіння окисного стресу. Активні форми кисню (АФК) – це збірний термін, який включає як кисень, так і нерадикали, що утворюються під час нормальних метаболічних процесів [141]. Виробництво в організмі або одержання через їжу АФК викликає окисний стрес, який призводить до різних захворювань, таких як алергія, рак, ураження серця і судин, інфекційні та нейродегенеративні захворювання [141].

Вільні радикали – речовини, що містять неспарений електрон, вони вступають у взаємодію з іншими молекулами, забираючи у них електрон, таким чином викликають окиснення за радикально-ланцюговим механізмом. Основні активні (або реактивні) види кисню представлені супероксидними радикалами ($O_2^{\cdot-}$), гідроксильними радикалами ($\cdot OH$) і нерадикальними окиснювачами, такими як пероксид водню (H_2O_2) і хлорноватиста кислота ($HOCl$). Основними реактивними видами азоту є оксид азоту (NO) і пероксинітрит ($ONOO^{\cdot-}$) [141].

Для зниження вмісту АТФ організм людини використовує антиоксидантний захист. Саме тому використання антиоксидантів в рослинних жирах не лише продовжує строки їх зберігання, захищає їх від негативного впливу навколишнього

середовища, але й, що теж дуже важливо, допомагає підвищити вміст екзогенних антиоксидантів у організмі людини.

1.5.4. Антиоксиданти як основний прийом захисту жирів від окиснювального псування

Антиоксидант (АО) – це тип харчової добавки, що використовується в промисловості харчових олій для стримування швидкості окиснення жирів, продовження терміну їх придатності, покращення зовнішнього вигляду різних харчових продуктів, що містять ліпіди/жири. Антиоксидант – це молекула, яка здатна нейтралізувати окиснювальний вплив вільних радикалів. Механізм антиоксидантної активності був детально розглянутий у [142, 143]. Рослини є основним джерелом природних антиоксидантів для людини та тварин, оскільки містять найрізноманітніші АО [144], які не виявляють токсичних ефектів. Тому дослідження застосування саме природних рослинних антиоксидантів в технологіях жирів викликає найбільший інтерес.

Після патентування в 1940 р. [145] 2,6-ді-трет-бутил-4-метілфенолу як добавки для стабілізації жирів та жировмісних продуктів, широко розгорнулися роботи з пошуку малотоксичних АО для харчових продуктів. Були детально досліджені антиоксидантна, антирадикальна активність токоферолів [145], різних природних сполук та їх синтетичних аналогів, рослинних екстрактів, аскорбінової кислоти тощо [134, 146, 147]. У 50-х роках з розвитком радіобіології з'явилися уявлення про вільнорадикальний механізм окиснення жирів [143]. Дослідження в галузі вільнорадикальних процесів належать школам академіків Н.М. Семенова та Н.М. Емануеля.

Існує багато сполук, здатних пригнічувати окислення, але лише деякі з них підходять для споживання людиною через проблеми безпеки. АО харчового класу повинні бути схвалені регуляторними органами безпеки (загалом визнаний безпечним (GRAS). Вони не повинні негативно впливати на колір, запах або аромат; мають бути ефективним при низьких концентраціях (0,001%–0,01%), повинні бути

сумісним з харчовими продуктами; повинні бути стабільними під час обробки та зберігання; і їх застосування має бути економічно доцільним [148].

1.5.4.1. Синтетичні антиоксиданти

Синтетичні АО отримують з продуктів на основі нафти. Вони економічні, прості в обробці, ефективні, чисті, широкодоступні та нешкідливі (якщо додаються у концентраціях, дозволених законодавством). Рекомендований максимальний рівень бутілгідроксіанізолу (ВНА), бутілгіроксітолуолу, третбутілгідрокінону та пропілгалату в харчових жирах становить 200 мг/л [149]. Однак синтетичні антиоксиданти мають багато недоліків: вони не метаболізуються легко, не додають харчової цінності олії, не проявляють АО властивостей у тканинах людини [150], викликають пошкодження печінки та канцерогенез [151]. Перелічені синтетичні АО проявляють токсичні ефекти під час тривалого прийому та у високій концентрації [152]. Через різні побічні ефекти бутілгідроксітолуол та ВНА заборонені у Великобританії, Японії та інших європейських країнах. Третбутілгідрокінон заборонено в європейських країнах, Канаді та Японії [153]. Ці синтетичні АО виявляють слабку антиоксидантність в умовах смаження, оскільки вони випаровуються під час смаження [154].

Отже, природні АО вважаються більш безпечною альтернативою синтетичним антиоксидантам. Але низька стабільність і втрата АО під час теплової обробки обмежують застосування природного АО в харчовій олії. Також для них характерні чутливість до дії рН, опромінення [155].

1.5.4.2. Природні антиоксиданти

Не дивлячись на більшу вартість та чутливість натуральних АО до факторів зовнішнього середовища порівняно з синтетичними АО, мають і наступні переваги: висока прийнятність споживачем, безпека, висока антиоксидантна активність, потенційна користь для здоров'я людини, підвищення біологічної цінності харчових продуктів та відсутність вимог до перевірки безпеки.

Представлені наступними сполуками: прості феноли, фенольні кислоти, токоферолі, каротиноїди, флавоноїди, вітаміни та антоціани [150, 156]. Їх одержують екстрагуванням з рослинної сировини. Прості феноли, фенольні кислоти, терпеноїди є найважливішими класами натуральних АО.

В різних харчових продуктах вміст АО може відрізнятися в кілька тисяч разів. Спеції, трави та добавки містять максимальну концентрацію АО. Ягоди, фрукти, горіхи, шоколад, овочі та продукти з них є поширеними продуктами харчування з високим вмістом АО. Взагалі рослинна їжа суттєво більш багата на АО порівняно з тваринною [157]. АО відносяться до вторинних метаболітів рослин – це молекули, які не є необхідними для виживання рослин, але відіграють важливу роль у розвитку, зросту, розмноженні та захисті рослин [141].

Серед терпенів такі сполуки, як камфора, камфен, карнозол, карвакрол, тимол, α -пінен, p -цимен, 1,8-цинеол, лімонен, γ -терпінен і терпінен-4-ол є найбільш поширеними. Хоча домінуючими флавонолами є кверцетин і кемпферол інші, такі як апігенін, ізорамнетин, лютеолін, мірицетин і рутин, також виділяються [158]. Нарешті, фенольні кислоти, такі як кавова, корична, хлорогенова, ферулова, хінова, розмаринова і синапінові кислоти є одними з найбільш поширених в рослинах [159]. Тип, концентрація АО також залежать від обраної частини рослини, від часу збору врожаю, кліматичних умов вирощування тощо. Найбільш розповсюдженими антиоксидантами є поліфеноли (об'єднують фенольні кислоти і флавоноїди) та терпени. Виявлено високу кореляцію між антиоксидантною здатністю екстрактів та вмістом поліфенолів ($r = 0,90$; $p < 0,001$) та дубильних речовин ($r = 0,94$; $p < 0,001$) [160]. Тип сполуки та механізм її дії є ключовими факторами для пояснення АООА [161]. У зв'язку з цим кількість і позиції в молекулі гідроксильних груп в асоціації з групами метоксі- та карбонової кислоти мають вирішальне значення для пояснення їхнього АО впливу.

Інтерес до вилучення біоактивних сполук з рослинної біомаси, особливо поліфенолів, останнім часом зріс, особливо це стосується доступних та дешевих рослин [162] або частин культурних рослин, що не використовуються харчовою промисловістю [163].

1.5.5. Методи вилучення антиоксидантів з рослинної сировини

Екстракція є першим кроком у будь-якому вилученні хімічних компонентів рослин і є основним способом одержання натуральних АО. В більшості випадків АО з рослинної сировини екстрагують етанольним розчинником, випаровують розчинник при зниженому тиску або кристалізують його виморожуванням та додають до олії [136, 164]. Етиловий спирт є харчовим розчинником (біорозчинник), більш безпечним порівняно з іншими органічними розчинниками (ацетон, хлороформ тощо), також доведено, що він дає високі виходи фенольних сполук [165], його екстракти володіють максимальною антиоксидантною активністю порівняно з іншими розчинниками [166]. Вода, яка з давніх часів використовувалася для приготування відварів, настоїв, мацерації тощо є найбільш безпечним розчинником. Однак водна екстракція не дає хороших результатів у вилученні неполярних або деяких напівполярних сполук [43].

Відомо, що традиційні методи, такі як мацерація, перколяція та Сокслет, мають деякі обмеження через витрати часу та розчинника, а також розкладання термочутливих біоактивних сполук [134]. Методика Сокслета все ще поширена в лабораторіях і різних галузях харчової промисловості, задіяна в широких масштабах в різноманітних офіційних методах [162]. Однак агресивні умови обробки можуть поставити під загрозу якість та біологічну активність отриманих сполук, що змушує науковців шукати нові методики, ближчі до поняття «зелених» технологій [150]. Вимоги до нових технологічних рішень:

- використання нетоксичних розчинників або взагалі відмова від них;
- висока швидкість екстрагування;
- ефективно використання енергії;
- відмова від високих температур під час екстрагування.

Серед сучасних методів вилучення АО слід виділити наступні: мікрохвильова екстракція, надкритична рідинна екстракція, ультразвукова екстракція, швидке твердо-рідинне динамічне вилучення, екстракція з інфрачервоною підтримкою, екстракція імпульсним електричним полем [167, 168].

Ультразвукова обробка викликає явище під назвою «кавітація», коли висока температура, високі сили зсуву та вільні радикали діють, щоб розірвати стінки рослинних клітин. Руйнування стінок, невеликі енергетичні витрати і високий вихід екстрагенту порівняно з традиційними видами екстракції робить ультразвукову екстракцію перспективним методом. Також екстракцію за допомогою ультразвуку можна проводити при більш низьких температурах, що є сприятливими для термічно нестабільних сполук [169].

Серед доступних методів екстрагування мікрохвильова екстракція має переваги через скорочення часу, енерговитрат при збереженні високої ефективності [170]. Проходження ультразвукових хвиль через рідке середовище пошкоджує стінки рослини, що призводить до поліпшення проникнення розчинника; таким чином, біоактивні компоненти можуть бути вилучені за хвилини [171].

Надкритична екстракція рідини здійснюється за допомогою розчинників вище їх критичної точки. Цю критичну точку можна визначити як специфічну температурну точку або тиск, вище якої газ і рідина не існують як окрема фаза [172]. Діоксид вуглецю (CO_2) є найбільш розповсюдженим варіантом для надкритичної рідинної екстракції, оскільки є повністю безпечним (GRAS) та розгалається на складові при зниженні тиску і температури до нормальних умов.

Природні глибокоевтектичні розчинники – це термостабільні, високов'язкі, низьколетючі та негорючі речовини, що легко біологічно розкладаються та є безпечними. Використовують амінокислоти, хлорид холіну, органічні кислоти, цукри. Їх використання дозволяє отримати флавоноїди, фенольні кислоти, пептиди та леткі сполуки з природних матриць [173] в більших за традиційні методи кількостях, особливо у поєднанні з іншими методами екстрагування.

RSLDE-технологію, винайдену Naviglio Extractor®, можна вважати однією з «найзеленіших» стратегій, працює при кімнатній температурі, з мінімальною втратою енергії та розчинників. Принцип Навільйо заснований на створенні за допомогою розчинника градієнта негативного тиску між внутрішньою і зовнішньою стороною твердої матриці, що містить екстрагований матеріал, з наступним

раптовим відновленням початкових умов рівноваги. Цей процес не викликає примусового вилучення сполук хімічно пов'язаних з основною структурою твердого тіла [174].

Водне екстрагування за допомогою ферментів є альтернативною стратегією екологічного процесу одержання біологічно активних речовин [175] і заснований на здатності деяких ферментів руйнувати кліткові стінки рослин. Таким чином збільшується вихід «зачинених» у клітках рослинних АО.

1.5.6 Визначення строків зберігання рослинних жирів

Проблема окиснення харчових продуктів, перш за все олійно-жирових (як одних з найбільш швидкопсувних) завжди є актуальною для харчових підприємств України. Це відноситься і до способів прогнозування строків зберігання олійно-жирової продукції.

Визначення окремих продуктів окиснення – гідропероксидів (ПЧ), альдегідів (АЧ) не дає повної інформації про окисний стан жиру: існують і інші вторинні продукти окиснення, на швидкість окиснення впливає і інші фактори. На процес окиснення впливає ступінь ненасиченості жирів (кисень перш за все вступає в реакцію з ненасиченими ліпідами), присутність каталізаторів окиснення (полівалентних металів, перш за все заліза), присутність інгібіторів окиснення (природних та синтетичних антиоксидантів, причому нативні АО присутні в оліях практично завжди), від концентрації кисню в навколишньому середовищі, поверхні контакту з киснем, швидкості його дифузії та, звичайно, температура зберігання продукту. Більш наукоємними та точними є методи, що використовують визначення періоду індукції.

Методи визначення періоду індукції широко використовуються у світовій практиці та включені до різних міжнародних стандартів (у тому числі до ISO 6886). Відомий метод диференційно скануючої калориметрії (ДСК). Цей метод встановлює закінчення періоду індукції як підвищення ентальпії реакції внаслідок пришвидшення реакції ненасичених ліпідів з киснем. Однак інформативність цього методу знижується через малий маси зразків та високі температури дослідження. Широко застосовують метод індексу стабільності олій – автоматизований варіант

методу визначення активного кисню. Визначається час, за який олія окиснюється (при 97,8 °C та подачі повітря 2,33 мл/с) до пероксидного числа 100 мекв/кг. Для інструментального виконання таких методів застосовують пристрої Ransimat, Oxidative Stability Instrument (OSI), Oxidograph, FIRA-Astell володіють рядом суттєвих недоліків [146].

Таким чином існуючі методи визначення строку зберігання жирів потребують значного часу (в залежності від виду олії тижні або місяці), є трудомісткими та небезпечними для здоров'я виконавця. Інструментальні методи є коштовними (прилади закордонних фірм) та дають суперечливі результати. Тому існує потреба в дослідженні, результати якого пов'яжуть вплив вмісту попередників продуктів окиснення, інгібіторів окиснення та складу жирів. Таке дослідження можливо здійснити волюметричним методом визначення кінетики окиснення. Важливою вимогою до нового способу визначення строків зберігання рослинних жирів є його висока швидкість. Тобто дослідження слід проводити при підвищених температурах та екстраполювати дані на звичайні температури зберігання.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

В розділі проаналізовано публікації світової наукової спільноти стосовно особливостей очищення рослинних жирів, способів захисту їх від псування, умов утворення деяких токсичних компонентів та способів переробляння побічних продуктів очищення жирів. Такий аналіз є актуальним, оскільки в світі спостерігається тенденція до розробленні та використання «зелених» технологій.

Були розглянуті механізм гідратування, основні фактори, що впливають на його ефективність та надано порівняльну характеристику сучасним способам гідратування. Основним світовим методом гідратування на сьогоднішній день є ферментне. Не дивлячись на його коштовність, тривалість, особливості проведення ферментне гідратування забезпечує стабільно низький остаточний вміст фосфоліпідів. Однак проведення ефективного ферментного гідратування потребує суттєво більш технологічно складного підходу, професіоналізму технологів, воно насправді є двостадійним (спочатку необхідно провести кислотне гідратування)

тривале (більше 4 годин). Найбільш перспективними напрямками розвитку технології гідратування є покращення змішування фаз (наприклад, кавітація, ультразвук). Також перспективним виглядає використання мембран. І, звісно, перспективним розвитком технології гідратування є пошук безпечних нових гідратаційних агентів, найбільш ефективні з яких мають низькі значення рН. Проведення швидкого ефективного гідратування в одну стадію з одержанням олії, яка містить низькі значення фосфоліпідів – лише один бік якісного виконання стадії гідратування. Інший – одержання фосфатидного концентрату, який відповідатиме світовим вимогам. Склад, якісні показники цього цінного побічного продукту переробляння жирів формуються на стадії гідратування і керувати ними найбільш доцільно саме на цьому етапі.

Наведено аналіз стадії дезодорування рослинних жирів, визначені критичні моменти з точки зору якості та безпеки жирів. Доведено, що вплив стадії дезодорування на показники безпеки рослинних олій сьогодні не можна вважати повністю позитивним. Такі токсичні речовини як ефіри MCPD та гліцидолу, продукти окиснення та полімерізації ліпідів і трансжирні кислоти утворюються на стадії дезодорування у помітних кількостях. Узагальнено, що єдиним рішенням до цих проблем є суттєве зниження температури дезодорування.

Окремо слід зазначити, що сьогодні складні ефіри MCPD та гліцидолу залишаються однією з найактуальніших проблем харчової промисловості. З огляду на накопичені знання щодо їх загрози для здоров'я людини необхідно проводити дослідження щодо встановлення причин утворення високих кількостей цих ефірів у дезодорованих рослинних жирах – основних джерел вживання 3-MCPDE та GE. Складено таблиці їхнього вмісту в різних жирових продуктах. Наведений аналіз сучасних способів зменшення вмісту в жирах попередників 3-MCPDE та GE та технологічні рішення, які на сьогодні розроблено для попередження утворення їхніх високих кількостей в процесі дезодорування жирів.

Складено таблиці вмісту летких компонентів соняшникової олії, риб'ячого жиру. Сучасні методи досліджень вмісту летких змінили уявлення про кількісний та якісний склад одоруючих компонентів жирів. Ці дані можуть дати у майбутньому

змогу ліпше керувати процесами зменшення інтенсивності смаку та запаху або змінення їх профілю. Наведено гіпотезу можливості проведення низькотемпературного дезодорування жирів.

Окремою складною задачею є дезодорування соняшникових лецитинів, які є термолабільними речовинами і до них неприпустимий класичний підхід щодо високотемпературного вилучення летких. Розробка селективного методу відокремлення летких від фосфоліпідів потрібно поєднати з іншим технічним результатом – суттєвим зниженням в'язкості соняшникових лецитинів. Підвищена в'язкість соняшникових лецитинів сьогодні суттєво скорочує галузь їх застосування, погіршує конкуренцію з соєвими лецитинами.

Інший побічний продукт очищення жирів – дезодораційний дистилят, є джерелом не лише жирних кислот, товарного продукту, який користується попитом на світових ринках, а й таких біологічно активних речовин, як токоферолі та фітостеролі. Вилучення з соняшникових дезодораційних дистилятів цих речовин представляється одним зі шляхів підвищення прибутковості вітчизняних виробництв з рафінування олій.

В жорстких умовах обробки – смаження з рослинними жирами, використання їх як фритюрних жирів тощо, жири швидко окиснюються з утворенням токсичних продуктів цього процесу. Найбільш простим шляхом гальмування швидкості окиснення є введення в жири антиоксидантів. В промисловості харчових жирів широко застосовують концентрати токоферолів, екстракти розмарину тощо. Однак практично всі ці добавки імпортного виробництва, характеризуються високою вартістю. Тому перед спеціалістами харчової промисловості стоїть задача захисту жирів найбільш простим шляхом – з використанням доступних антиоксидантів.

Через те, що максимальні кількості АО знаходять в травах і спеціях, задача пошуку дешевої, розповсюдженої та доступної сировини для одержання АО сьогодні, полягає в дослідженні і порівнянні антиоксидантної активності (АОА) рослин, у тому числі тих, які вирощують на території України. Більшість цих речовин є гідрофільними, тому для використання їх у жирах необхідно здійснити задачу розробки простих ефективних методів введення їх у гідрофобні системи.

РОЗДІЛ 2

ОРГАНІЗАЦІЯ, ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Загальна методика досліджень.

Структурна схема організації теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтування дослідження процесів очищення жирів, захисту жирів від псування та дослідно-промислової апробації результатів наведено на рис. 2.1.

Виконання роботи передбачало проведення теоретичних та експериментальних лабораторних досліджень, моделювання технологічних та фізичних процесів переробки досліджуваної жирової сировини, узагальнення та висновки із теоретичних і експериментальних результатів, розроблення практичних рекомендацій щодо застосування результатів досліджень та науково-технічної документації, проведення дослідно-промислової апробації результатів.

Успішне здійснення визначених завдань передбачає проведення наукових досліджень із використанням сучасної нормативної, аналітичної бази, розроблення пілотних установок, планування експерименту, залучення математичного, фізичного, імітаційного моделювання, сучасного програмного забезпечення, методів математичної статистики.

2.2. Характеристика об'єктів та матеріалів досліджень

Об'єктами дослідження є процеси очищення рослинних жирів (гідратування, дезодорування), псування рослинних жирів (окиснення, утворення токсичних компонентів) та математичне моделювання, промислове переробляння жирів.

Вказані об'єкти вивчалися із залученням предметів дослідження, зокрема соняшникової, соєвої, кукурудзяної, оливкової, кокосової, ріпакової олій, риб'ячого жиру, а також соняшникового фосфатидного концентрату, соняшникового дезодораційного дистиляту, різноманітної рослинної сировини для одержання антиоксидантів.

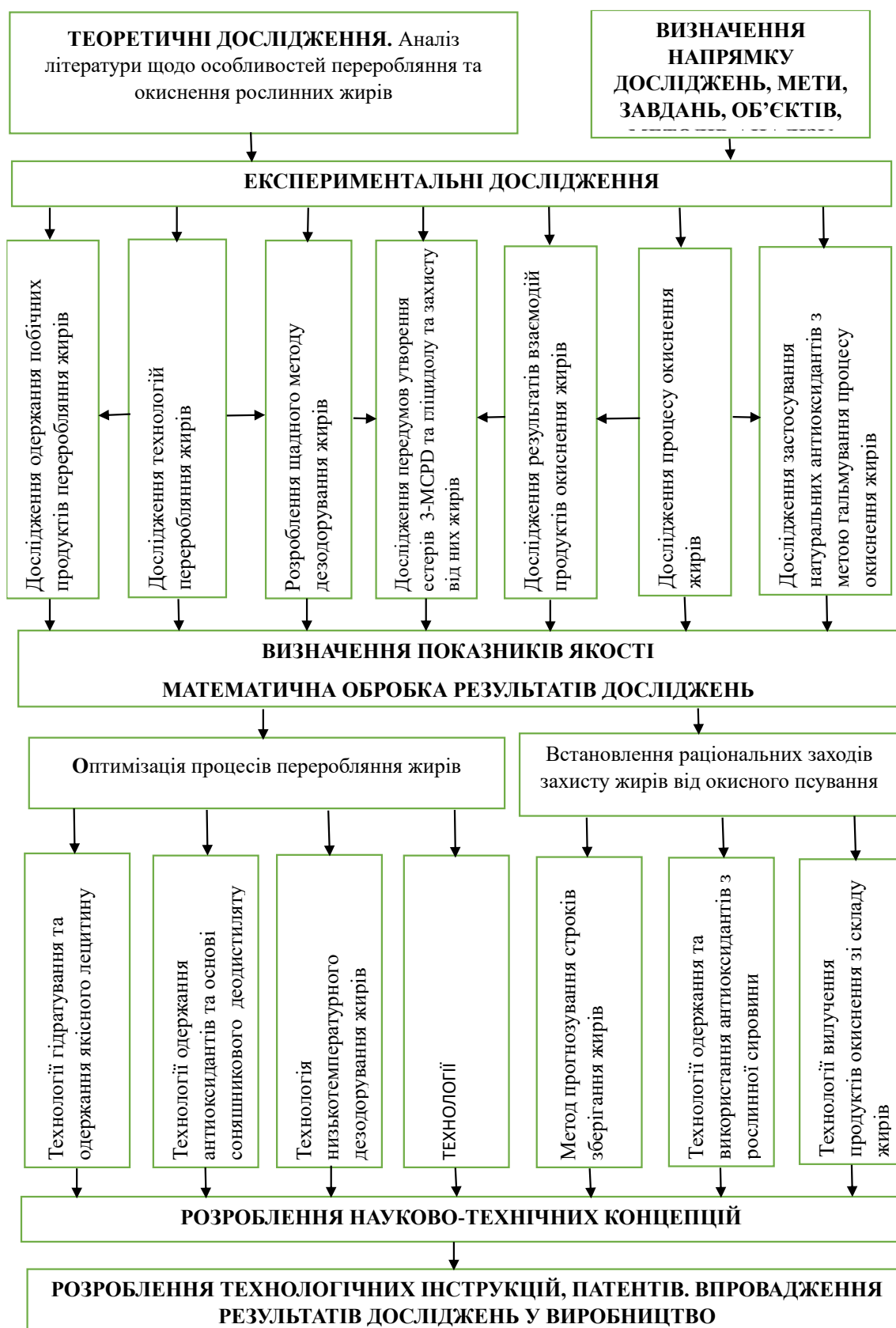


Рисунок 2.1 – Структурна схема організації теоретичних та експериментальних досліджень дисертаційної роботи

Експериментальна частина роботи виконувалась у лабораторіях кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «ХПІ», у лабораторії інструментальних досліджень та лабораторії досліджень хімії жирів олійно-жирових виробництв Українського науково-дослідного інституту олій та жирів НААН, науково-дослідному центрі випробувань продукції «Укрметртестстандарт», хроматографічній лабораторії ДП «Харківстандартметрологія».

З метою встановлення раціональних технічних параметрів процесів використовували методи математичного планування експерименту та обробки результатів досліджень.

2.2.1 Предмети дослідження – жири

Соняшникова олія нерафінована негідратована пресова (за ДСТУ 4492:2017). ДСТУ 4492:2017. Олія соняшникова. Технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт України, 2017. – 45 с

Соняшникова олія рафінована дезодорована виморожена марки «П» (за ДСТУ 4492:2017), ТМ «Олейна».

Соєва олія нерафінована негідратована пресова (ДСТУ 4534:2006). ДСТУ 4534:2006. Олія соєва. Технічні умови – Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 35 с.

Соєва олія рафінована дезодорована виморожена (ДСТУ 4534:2006).

Кукурудзяна олія рафінована дезодорована виморожена. ДСТУ ГОСТ 8808:2003. Олія кукурудзяна. Технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт України 2003. – 11 с.

Олія ріпакова. ДСТУ 46.072:2005. Олія ріпакова. Технічні умови. – Київ: Мінагрополітика, 2005. – 11 с.

Кокосова олія рафінована дезодорована. ДСТУ 4562:2006. Олія кокосова. Технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт України, 2006. – 14 с.

Риб'ячий жир. ДСТУ 7125:2009 Жир харчовий з риби. Технічні умови.

2.2.2. Рослинна сировина

М'ята перцева листя, ромашка лікарська, ехінацея квіти (ехінацея пурпурна), нагідки квіти. Подрібнена сировина: шматочки листків різної форми, з домішкою квіток та бутонів. Була придбана в аптеках України.

Кора дубу, коріння лопуху, листя ожини, пагони чорниці, чебрець. Подрібнена сировина, була придбана в аптеках України.

Кріп, петрушка, рукола придбано в місцевих магазинах в свіжому вигляді. Висушено та подрібнено.

Горобину звичайну та чорноплідну, спірею японську (*Spiraea herba*), листя малини, кропиви, мелісу зібрано на території Харківської області, висушено.

Кору калини, малини, чорниці, чорної смородини, ожини зібрано на території Харківської області. Висушено та подрібнено.

Ягоди (плоди калини, малини, ожини, чорниці, чорної смородини) було придбано в продуктових магазинах Харкова. Висушено та подрібнено.

2.2.3. Інша жирова сировина

Фосфатидний концентрат соняшниковий. СОУ 15.4-37-212:2004. Концентрати фосфатидні. Технічні умови. – Київ: Мінагрополітики України. Склад та якісні показники соняшникового фосфатидного концентрату наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Соняшниковий фосфатидний концентрат

Назва показника	Соняшниковий фосфатидний концентрат
Масова доля речовин, нерозчинних в ацетоні, %	65,5
Масова частка води та летучих речовин, %	0,84
Кислотне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, мг КОН/г	5,9
Пероксидне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, ммоль ^{1/2} О/кг	3,05
Масова частка речовин, нерозчинних в етиловому ефірі, %	0,6
В'язкість при 25 °С, Па·с	10
Колірне число, мг йоду	8

З метою проведення ферментного екстрагування антиоксидантів з рослинної сировини як джерело целюлази, β -глюканази і ксиланази був використаний комплексний ферментний препарат Целлолюкс-А. Як джерело пектинази – ферментний препарат Пектолад (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Основні характеристики використаних ферментних препаратів

Ферментний препарат	Найменування показників	Характеристика
Целлолюкс-А	Зовнішній вигляд Колір	Однорідний порошок від світло-кремового до світло-коричневого
	Масова доля води, %, не більш	10,0
	Целлюлолітична активність	2000 $\pm$ 200
	Оптимальні умови роботи: рН температура, °С	4,7 50
Пектолад	Зовнішній вигляд Колір	Однорідний порошок від світло-жовтого до жовто-коричневого кольору
	Масова доля води, %, не більш	15,0
	Целлюлолітична активність, КМЦ, од/г	35,0
	Оптимальні умови роботи: рН температура, °С	3,7 - 4,3 25 - 55

Соняшниковий дезодораційний дистилят. ДСТУ 4610:2006. Деодистилят (олія кисла, олія скруберна). Технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт України, 2007. – 10 с.

Гідрофуз соняшниковий – за ДСТУ 4535:2006 Фуз олійний. Технічні умови. Склад досліджуваного гідрофузу був наступний: вода – 65,5 %, фосфоліпіди – 19,7 %, нейтральні ліпіди – 12,1 %.

2.2.4. Додаткові речовини, які використовувались в дослідженнях

- Гідроксиламін гідрохлорид, згідно з ГОСТ 5456
- Бромфенольний синій згідно з ГОСТ 4919.1

- Сірчана кислота, чда, згідно з ГОСТ 4204
- Спирт етиловий ректифікований згідно з ГОСТ 5962
- Вода дистильована за ГОСТ 6709
- Калію гідроокис згідно з чинною НД
- Активоване дерев'яне вугілля, ГОСТ 6217-74 марки РАН 200
- О-ксилол марки „ч” згідно з чинною НД
- Кумол (ізопропилбензол) згідно з чинною НД
- Кисень газоподібний за ГОСТ 5583
- Калій йодистий кваліфікації “осч” згідно з ГОСТ 4232
- Тіосульфат натрію згідно з ГОСТ 27068
- Крохмаль згідно з ДСТУ 3976-2000 Крохмаль кукурудзяний сухий
- Хлороформ згідно з ГОСТ 20015
- Оцтова кислота кваліфікації “хч” згідно з чинною НД
- Гексан кваліфікації "хч" за ТУ 6-09-06-657
- Кислота лимонна харчова, ГОСТ 908 – 79
- ацетат кальцію, хч, ГОСТ 3159-76
- хлорид кальцію, хч, ГОСТ 450-77
- Полівініловий спирт за ГОСТ 10779-78
- Ортофосфат кальцію, хч, згідно з ДСТУ 8022:2015
- Спирт етиловий, 96 %-вий та 99 %-вий згідно з ДСТУ 4221:2003
- Фосфорна кислота, 80%-ва, згідно з ДСТУ 3360:2008
- Молочна кислота, 40%-ва, згідно з ДСТУ 4621:2006
- Аскорбінова кислота, згідно з ДСТУ 4621:2006
- Хлорид натрію, згідно з ДСТУ 3583 – 97
- Борошно, згідно з ДСТУ 46.004-99 Борошно пшеничне.

2.3. Стандартні методики, що використовувались в дисертаційній роботі

Кислотне число рослинних олій визначали згідно офіційного методу AOCS Cd 3a - 63 (AOCS, 1997), відповідає ДСТУ 4350:2004 Олії. Методи визначання кислотного числа.

Пероксидне число визначали згідно офіційного методу AOCS Cd 8b-90 (AOCS, 2017), відповідає ДСТУ ISO 3960 –2001 Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання пероксидного числа.

Масову частку вологи та летких речовин визначали за ДСТУ ISO 662:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначання вмісту вологи та летких речовин.

Вміст нежирових домішок в соняшниковій олії за ДСТУ ISO 663 – 2003 Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання вмісту нерозчинних домішок.

Якісні показники одержаного фосфатидного концентрату досліджувались за СОУ 15.4-37-212:2004 "Концентрати фосфатидні. Технічні умови".

Кількість нерозчинних домішок в оліях і фосфатидних концентратах визначалась за ДСТУ ISO 663–2003 Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання вмісту нерозчинних домішок.

Йодне число олій визначалось за ДСТУ ISO 3961:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначання йодного числа.

Вміст неомилювальних речовин в деодистиллятах визначався за ДСТУ ISO 3596:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначання вмісту неомильних речовин. Метод з використанням екстракції діетиловим ефіром.

Жирнокислотний склад рослинних жирів визначався за ДСТУ ISO 5508 –2001 Жири та олії тваринні й рослинні. Аналізування методом газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот. Зразки олії переестерифікували розчином бору трифториду (14%) у метанолі. Розділення та кількісне визначення метилових ефірів жирних кислот проводили за допомогою газового хроматографа (Agilent 6890N, Agilent Technologies Spain, S.L., Madrid), обладнаного полум'ям іонізаційним детектором та автоматичним інжектором зразку HP 7683, і з використанням капіляра зі сплавленого кремнезему Supelco SPTM-2560 колона (100 м, 0,25 мм

внутрішньовенно, товщина плівки 0,2 мм, Supelco Inc., Беллефонте, Пенсільванія, США). Хроматографічні умови були такими: початкова температура колонки була 120 ° С протягом 5 хв, запрограмоване на збільшення до 200 ° С зі швидкістю 5 ° С/хв і підтримується протягом 2 хв, потім до 240 °С при 1 ° С/хв протягом 5 хв. Інжектор і детектор підтримувались при 260 і 280 ° С відповідно. Використовували гелій як газ-носії при постійній швидкості потоку 1,1 мл/хв. Як внутрішній стандарт використовували метиловий ефір олеїнової кислоти.

Вміст альдегідів в рослинних жирах визначався за ДСТУ ISO 6885 –2002 Жири та олії тваринні і рослинні. Визначання анізидинового числа.

Вміст епоксидних сполук в рослинних жирах визначався за ДСТУ 7649:2014 Жири тваринні та рослинні й олії. Метод визначення епоксидного числа.

Для встановлення кількісного вмісту фосфоліпідів речовин в оліях використовувався експрес - аналізатор фосфоліпідів АМДФ - 1А АМДФ 1А (ТУ МЕРА 414311.003). Діапазон вимірювань масової частки (Сі),%, фосфоліпідів (в перерахунку на стеароолеолецитин) в соняшниковій олії – 0.02–2.0. Відносна похибка вимірювань ($p=0.95$) в діапазонах масової частки (0.02–2.0)% дорівнювала в середньому 8.5 %.

Вміст фосфору (показник вмісту фосфоліпідів) у г/кг олії визначали шляхом вологого розщеплення з використанням двокислотної суміші (азотна кислота та хлорна кислота 3:2). Вміст фосфору оцінювався спектрофотометрично при 470 нм довжині хвилі після прояву жовтого кольору ванадомолібдатним реактивом. Стандартна крива була підготовлена з використанням 0 до 20 г/кг фосфору, приготованого з аналітичною чистотою KH_2PO_4 .

Кількість кальцію та магнію визначали за допомогою оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою за офіційним методом AOCS Ca 17-01 (AOCS, 1997).

Методики визначення вмісту 3-монохлорпропандіолу (3-MCPD) і гліцидолу. Визначення вмісту 3-монохлорпропандіолу (3-MCPD) і гліцидолу проводилось методом газорідинної хроматографії на газорідинному хроматомас-спектрометрі

Agilent 7890B/5977B з системою автоматизованої пробопідготовки на базі MPS Robotic. (ISO 18363-1:2015 (модифікований)).

2.4. Методики гідратування

Гідратування рослинних жирів проводили шляхом введення до них водних розчинів гідратаційних агентів при певній температурі та постійному перемішуванні. Після проведення гідратування проводили розділення сумішей, що утворились: гідратована олія та фосфоліпідна емульсія.

2.4.1 Кислотне гідратування та гідратування з використанням солей

Гідратування проводили з використанням магнітної мішалки з термopарою за температури 60 °C, при постійному перемішуванні (360 обертів/хв). Об'єм проб дорівнював 500 см³, температура контролювалась з погрешністю $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Під час усіх експериментів використовували магнітну мішалку (РІВА - 04.4, Рива Сталь, Україна) та центрифугу (MPW-340, CHEMARGO, Błachownia, Польща) при швидкості обертів 1000 об/хв. Кількість води для гідратування – 1 %. Тривалість гідратування – 15 хв за температури 60 °C. Після проведення гідратування суміш охолоджували до кімнатної температури, експозиція тривала впродовж 60 хв. Суміш розділяли на центрифугі впродовж 10 хв. для одержання фаз – гідратованої олії та фосфоліпідної емульсії.

Для кислотного гідратування застосовувались наступні кислоти: лимонна, бурштинова, аскорбінова кислоти у вигляді порошку, фосфорна кислота – 80 %-вий розчин, молочна кислота – 40 %-вий розчин. Кислоти вводили після нагріву олії до заданої температури гідратування. Кислоти вводились у вигляді водних розчинів.

Також по цій же методиці проводили гідратування з солями і іншими гідратаційними агентами. Гідратаційні агенти вводились у вигляді 50%-вих водних розчинів.

2.4.2. Методика «вичерпного» водного гідратування

Гідратування проводили з використанням магнітної мішалки з термопарою за температури 60 °С, при постійному перемішуванні (360 обертів/хв). Об'єм проб дорівнював 500 см³, температура контролювалась з погрішністю $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Під час усіх експериментів використовували магнітну мішалку (РИВА - 04.4, Рива Сталь, Україна) та центрифугу (MPW-340, CHEMARGO, Blachownia, Польща) при швидкості обертів 1500 об/хв. Кількість води для гідратування – 5 %. Тривалість гідратування – 300 хв. Впродовж гідратування проводили відбір проб з метою визначення вмісту фосфоліпідів та інших показників: відбирали 10 см³ олії скляною піпеткою. Після охолодження олії поміщали її до центрифужної пробірки на 10 см³, проводили центрифугування впродовж 10 хв, відокремлювали олію від фосфоліпідного осаду та досліджували якісні показники олії.

Вміст фосфоліпідів у гідратованій олії встановлювали методом ядерного магнітного резонансу. Аналіз проводили згідно з методом [176]: 300 мг олії екстрагували 900 мкл розчину ЯМР (100 мМоль Tris -HCl pH 10,5). Розчин Tris містить 50 ммоль ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота) і 60,3 ммоль дезоксихолату натрію) при постійному перемішуванні при 37 °С протягом 1 год.

Після цього отриману водну фазу екстрагували 600 мкл гексану. Нарешті, 50 мкл важкої води (D₂O) було додано до водної фази. Профіль ³¹P ЯМР-фосфоліпідів був отриманий за допомогою пристрою Agilent DD2. Як внутрішній стандарт використовували 116 фосфат.

2.4.3. Методика гідратування з борошном

Як гідратаційні агенти використовувались: вода дистильована, борошно пшеничне I сорту (за ДСТУ 46.004-99), полівініловий спирт (ГОСТ 10779-78). Горох сухий подрібнювався на лабораторному млині марки RRH – 100 (кількість обертів за хвилину – 28000, потужність – 700 W), після чого зразки просіювали через лабораторне сито з отворами = 0,1 мм.

Лабораторне гідратування проводилось на 400 г-вих пробах нерафінованої соняшникової олії. Температура гідратування – 55 °С, механічне перемішування (магнітна мішалка) 350 об/хв, тривалість – 5 хв. Після проведення гідратування олію центрифугували при 1000*g впродовж 5 хв і, таким чином, одержували гідратовану соняшникову олію та фосфоліпідну емульсію.

2.4.4. Одержання фосфатидного концентрату в результаті гідратування

Одержання фосфатидного концентрату проводилось наступним чином. Після гідратування проводили розділення фаз гідратована олія – фосфоліпідна емульсія за допомогою центрифуги (MPW-340, CHEMARGO, Blachownia, Польща) при швидкості обертів 1000 об/хв. впродовж 10 хв. Сушку фосфоліпідної емульсії, отриманої після гідратування і поділу фаз, здійснювали в лабораторному ротаційному випарнику при температурі 90 (±0.5) °С і залишковому тиску 5 кПа до вмісту води <0,5 %.

2.5. Методики дослідження утворення 3-MCPDE, GE.

2.5.1. Методика лабораторного дезодорування гідратованої олії

Лабораторне дезодорування проводилось наступним чином. Проводили кислотне гідратування нерафінованої пресової олії за методикою п. 2.4.1. Олію гідратовану після відокремлення фосфоліпідної емульсії промивали дистильованою водою для вилучення залишків кислоти після кислотного гідратування. Розділення фаз олія – промивні води здійснювали на ділильній лійці до нейтрального рН промивної води. Далі олію поміщали у колбу для дезодорування місткістю 250 см³, нагрівали до температури 240 °С та витримували впродовж 2 годин при атмосферному тиску. Об'єм проб дорівнював 150 см³, температура контролювалась з погрешністю ±0,1°С. Перемішування здійснювали за допомогою магнітної мішалки (РИВА - 04.4, Рива Сталь, Україна) при 120 об/хв. Нагрів – за допомогою нагрівального кільця, температуру контролювали з використанням

електроконтактного термометру ТПК-7-П (діапазон вимірювання 0...300 °С). Після закінчення дезодорування олію охолоджували та зберігали при температурі $5\pm0.5^{\circ}\text{C}$ в закритій колбі з темного скла не більше 10 діб.

2.5.2. Встановлення впливу кислотності олії на утворення 3-MCPDE, GE.

До соняшникової олії додавали наважки сульфатної кислоти (у вигляді фіксаналу 0,1Н ("НВП"АЛЬФАРУС", Україна)). Фіксанал відкривали перед початком дослідження, його вміст переносили до мірної колби на 100 см³. На аналітичних терезах 5 класу точності відміряли наважку розчину кислоти (від 0,01 до 0,1 г), додавали до 100 г соняшникової олії та проводили лабораторне дезодорування за методикою п. 2.5.1. Після закінчення дезодорування олію охолоджували та зберігали при температурі $5\pm0.5^{\circ}\text{C}$ в закритій колбі з темного скла не більше 10 діб.

2.5.3. Окиснення олії з метою дослідження впливу продуктів окиснення на утворення 3-MCPDE, GE

Окиснення соняшникової олії проводили у колбі місткістю 200 см³, яка занурювалась у водяну баню, нагріту до температури 90 °С (коливання температури в межах $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). На дно колби занурювався барботер, який приєднувався до компресору (К 25, Україна). Робочий тиск компресору – $\leq 0,7$ МПа. Перемішування здійснювалось магнітною мішалкою РИВА - 04.4 (Рива Сталь, Україна) при 60 об/хв. Тривалість окиснення – від 2 до 10 годин.

2.6. Методики, пов'язані з фосфатидним концентратом і гідрофузом.

2.6.1. Методики визначення в'язкості лецитинів

Соевий лецитин нагрівали до температури, вище за температуру його плавлення – 60 °С, додавали певні кількості соєвої олії або олеїнової кислоти або етилового ефіру олеїнової кислоти. При температурі 60 °С (водяна баня) проводили гомогенізацію суміші за допомогою пропелерної мішалки (120 об/хв) впродовж 10

хв. Одержану суміш охолоджували до кімнатної температури та зберігали впродовж 14 діб. Після цього проводили визначення в'язкості.

До соняшникової фосфоліпідної емульсії додавали певні кількості розріджувачів, при температурі 60 °C перемішували впродовж 10 хв. та проводили висушування фосфоліпідної емульсії при 80 °C в роторно-плівковому випаровувачі в умовах зниженого тиску до вмісту вологи <1 %. Одержаний лецитин охолоджували до кімнатної температури та зберігали впродовж 14 діб при знижених температурах 5–10 °C (для максимально швидкої прастифікації). Після цього проводили визначення в'язкості.

В ході досліджень використовували 30 %-ві розчини хлориду кальцію, ацетату кальцію, ортофосфату кальцію.

В'язкість визначали за допомогою віскозиметру Brookfield Viscometer LVT (USA) з вісьмома швидкостями: 0,3; 0,6; 1,5; 3; 6; 12; 30 і 60 об/хв. В'язкість лецитину визначали при 25° C зануренням у термостатичну ванну (термостат ТС-1/80 СПУ). Вимір в'язкості здійснюється за допомогою перерахунку крутного моменту, необхідного для обертання шпинделя приладу з постійною швидкістю при зануренні його в досліджувану середу.

2.6.2. Методика дезодорування соняшникового лецитину

Процес дезодорування проводили з наважками по 30 г фосфатидного концентрату соняшнику з додаванням розчинника з різним співвідношенням етанол:вода (96:4 та 99,9:0,1). Зразки витримували при постійному перемішуванні (60 об/хв) на водяній бані при 70 °C (фосфатидний концентрат повинен знаходитись у розплавленому стані) протягом 30 хв, а потім центрифугували при 1000 об/хв, протягом 10 хв. Отримували спиртонерозчинну та спирторозчинну фракції. Фракції розділяли на ділильній воронці декантацією, етанол з них елімінували випаровуванням у вакуумі до вмісту летких <0,5 %. Одержані фракції зберігали при 0 °C в закритій скляній посудині та проводили їх сенсорний аналіз.

2.6.3. Органолептична оцінка лецитинів

Для проведення органолептичної оцінки соняшникового лецитину була сформована дегустаційна комісія у кількості 10 осіб (5 чоловіків, 5 жінок, віком 20-70 років), добровільно включених до групи. Учасники комісії проходили щонайменше 10 годин тренінгу для визначення варіацій сенсорних характеристик лецитинів (соняшникових, різних виробників на різних стадіях зберігання та для порівняння соєвих). На основі даних тренінгу була розроблена сенсорна панель, що включала наступні аромати/смаки, характерні для лецитинів: горіховий, карамельний, солодкий, жирний, фруктовий. Для визначення інтенсивності аромату користувались 5-бальною шкалою, з варіюванням від 1 – мінімальне значення до 5 – інтенсивність запаху, характерна для свіжого соняшникового стандартного лецитину (0 – повна відсутність запаху та смаку). Зразки лецитинів поміщали в прозоре скло (чашка Петрі), закрите перед подачею та помічене кодованими цифрами. Зразки розігрівали при температурі 50 °C (температура плавлення лецитину) та аналізувались дегустаційною комісією при денному світлі. Зразки були рандомізовані та досліджувались у різні дні.

2.6.4. Дослідження групового складу фосфоліпідів методом тонкошарової хроматографії

Методом тонкошарової хроматографії [177] досліджено фракційний склад фосфоліпідів у системі хлороформ – оцтова кислота – вода у співвідношенні 70:36:4 на пластинках “Silufol - 254” (Чехія). Визначення фракційного складу проводилось попередньо знежиреного за офіційним методом AOCS Ja 4-46 для лецитину. Зразок лецитину розчинявся у хлороформі та на хроматографічну пластину наносився голкою у вигляді малої краплі. Для проявлення хроматограм використано металевий йод, застосовувалась скляна банка за притертою скляною кришкою та подвійним дном, у низ якої поміщали металевий йод. Після проявлення плям хроматографічну пластину фотографували та визначали кількість речовин у плямі за допомогою програми встановлення інтенсивності забарвлення. Всі експериментальні дані одержувались тричі.

2.6.5. Методики розшарування фосфоліпідної емульсії

2.6.5.1. Розшарування фосфоліпідної емульсії під впливом хлориду натрію

Наважку фосфоліпідної емульсії масою 500 г поміщали у скляний хімічний стакан, в який занурювали мішалку пропелерного типу. Нагрів здійснювали у водяній бані (температура – 70 °C), додавали 5 % хлориду натрію (по відношенню до фосфоліпідної емульсії, тобто 2,5 г) та витримували при постійному перемішуванні 500 об/хв при 70 °C впродовж 20 хв.

Потім відокремлювали хімічний стакан з фосфоліпідною емульсією, охолоджували її та витримували при кімнатній температурі 2-16 годин. Встановлювали ступінь розшаровування через кожні 2 години шляхом замірювання рівня розшарованих рідин в хімічному стакані (для одержання попередніх значень 1) та зважування розшарованих частин після їх відокремлення шляхом декантації на хімічній ділильній воронці (остаточне значення 2).

Всі експериментальні дані одержувались двічі. В статті наводяться середні значення. Середнє відхилення не перевищувало 0,1 для довірчого інтервалу 0,95.

2.6.5.2. Розшарування фосфоліпідної емульсії під впливом етилового спирту

До соняшникової фосфоліпідної емульсії наступного складу: вода – 66,1 %, фосфоліпіди – 18,9 %, нейтральні ліпіди - 13,0 % додавали 5;10;20;30;40 % етилового спирту 96 %-го. Суміш нагрівали до 65 °C та перемішували впродовж 30 хв так само, як наведено у п.2.6.5.1. Далі проводили експозицію суміші впродовж 2-8 годин та вимірювання результатів розшарування так, як зазначено у п. 2.6.5.1. розділення фаз проводили на ділильній воронці.

2.7. Методики дослідження та обробки дезодораційних дистилятів

2.7.1. Методика розділу неомильних та омильних речовин ДД

Омилення дезодораційного дистиляту проводилось шляхом нагрівання його до температури 75 °C з внесенням водно-спиртового розчину гідроксиду калію

концентрацією $(\text{KOH})=0,5$ моль/дм³. Омилення проводили протягом 1 години при постійному перемішуванні. Після закінчення реакції неомильні речовини вилучались з реакційної суміші шляхом розчинення в н-гексані, декантацією суміші, що утворилась та подальшою відгонкою розчиннику до постійної маси.

2.7.2. Методика вилучення токоферолів зі застосуванням активованого вугілля

Відділення токоферолів на активованому вугіллі проводили за наступною методикою: дезодораційний дистилят розчинявся у н-гексані у співвідношенні 1:1,5 – 1:5 відповідно. Одержаний розчин пропускали крізь колонку, заповнену шаром активованого вугілля марки РАН-200 тричі. Потім через колонку з активованим вугіллем та адсорбованими на ньому токоферолами пропускали м-ксилол. Ксилол з одержаного розчину видаляли шляхом перегонки під вакуумом (здійснювали на ротаційному лабораторному випаровувачі ІКА RV 10 digital V-C впродовж 30 хв, тиск – менше 5 мбар.), і, таким чином, отримували концентрат токоферолів деодистиляту. Відгонку проводили до постійної маси концентрату токоферолів.

2.7.3. Визначення карбонільного числа ДД та концентрату токоферолів

Метод заснований на кількісному отриманні оксимів при взаємодії гідрохлориду гідроксиламіну зі сполуками, що мають в своєму складі карбонільну групу. Карбонільні з'єднання визначають за кількістю гідроксиламіну, що вступив в реакцію. Масову частку кетонів виражають карбонільним числом (гідроксиламіновим числом), тобто кількістю міліграмів гідроксиду калію еквівалентного гідроксиламіну, необхідного для оксимірування 1 г аналізованої речовини, або в відсотках.

Масову частку карбонільного з'єднання (X_2) в відсотках обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \times M}{m \times 20}, \quad (2.1)$$

де V - об'єм точно 0.5 моль/дм³ розчину сірчаної кислоти, витрачений на

титрування гідроксиламіна-лугу в контрольному досліді, см^3 ;

V_1 - об'єм точно 0,5 моль/ дм^3 розчину сірчаної кислоти, витрачений на титрування гідроксиламіна-лугу в робочому досліді, см^3 ;

M - молекулярна маса карбонільного з'єднання;

m - маса наважки речовини, г.

Карбонільне число (гідроксиламінове число) (X_3) в мг КОН на 1 г продукту розраховують за формулою:

$$X_3 = \frac{(V - V_1) \times 28,05}{m}, \quad (2.2)$$

де V - об'єм точно 0.5 моль/ дм^3 розчину сірчаної кислоти, витрачений на титрування гідроксиламіна-лугу в контрольному досліді, см^3 ;

V_1 - об'єм точно 0.5 моль/ дм^3 розчину сірчаної кислоти, витрачений на титрування гідроксиламіна-лугу в робочому досліді, см^3 ;

m - маса наважки речовини, г.

За остаточний результат приймають середнє арифметичне двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими при довірчій ймовірності $P = 0,95$ не повинні перевищувати:

1,5% - для продуктів з масовою часткою карбонільного з'єднання більше 50%;

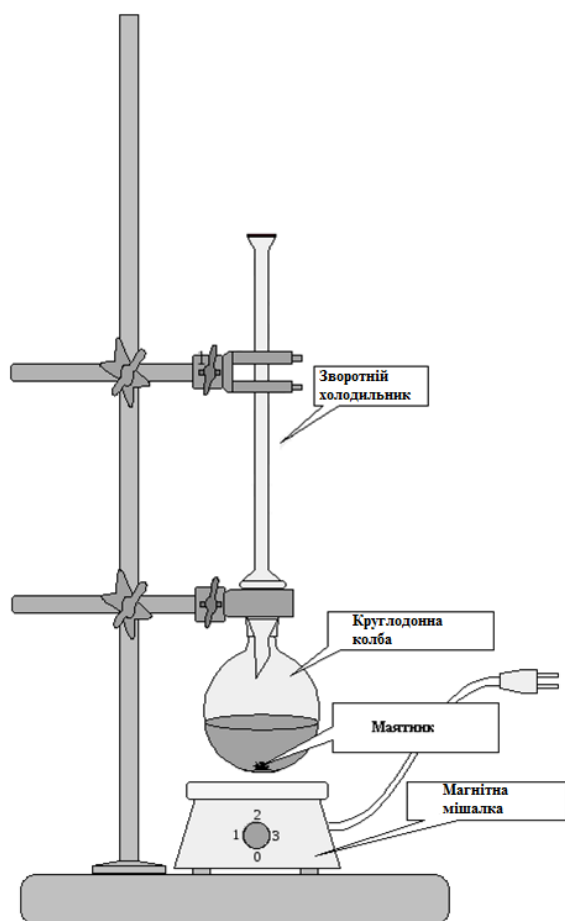
1,0% - для продуктів з масовою часткою карбонільного з'єднання від 10 до 50%;

0,5% - для продуктів з масовою часткою карбонільного з'єднання менше 10%.

2.8. Методики проведення лабораторного низькотемпературного дезодорування та визначення профілів смаку і запаху жирів

2.8.1. Низькотемпературне лабораторне дезодорування соняшникової олії

Для досліджень використовували гідратовану нерафіновану соняшкову



олію. Реакцію перетворення альдегідів та кетонів соняшникової олії на ацеталі та кетаналі проводили у лабораторній круглодонній ковбі місткістю 500 см³, до якої через шліфи приєднували повітряних зворотний холодильник перемішування реакційної суміші (250 об/хв) та підтримання температури (в діапазоні 60 – 90 °С, діапазон точності $\pm 0,1$ °С) здійснювали на лабораторній магнітній мішалці з термопарою (RIVA - 04.4, RIVA-STAL, Україна). Установка зображена на рис. 2.2.

Рисунок 2.2 – Установка для лабораторного низькотемпературного дезодорування

Реакція утворення ацеталей може бути зворотною в присутності води. Тому для її відведення в реакційній посуд додавали безводний сульфат магнію. Перед проведенням реакції проводили деаерацію зразку олії при застосуванні вакуум-насосу та тиску у 3 – 5 мбар, саму реакцію проводили в умовах продування інертного газу (азот, чистота 99,99 % ООО «Техгаз-Харьков») для запобігання окиснення олії. Після проведення реакції олію охолоджували та переносили на лабораторну ділільну воронку, де промивали від залишків кислоти до нейтрального рН. Вилучення залишків води та спирту здійснювали на ротаційному лабораторному випаровувачі IKA RV 10 digital V-S впродовж 30 хв, зал. тиск – менше 5 мбар.

2.8.2. Проведення циклу лабораторного рафінування соняшникової олії з впровадженням низькотемпературного дезодорування

Як зразок використовували соняшкову нерафіновану пресову олію та гірничну нерафіновану пресову олію, надані українськими виробниками.

Гідратування олії проводили за допомогою магнітної мішалки з термопарою за температури 60 °С, постійного перемішування (160 об/хв). Об'єм зразка становив 500 см³, температуру контролювали з похибкою $\pm 0,1$ °С. У всіх дослідах використовували магнітну мішалку (РИВА-04.4, РИВА-СТАЛЬ, Україна) та центрифугу (РЦ-6, Dastan, Росія), яка працювала при 1000 обертів у хв. Кількість води для гідратування – 1 %, лимонної кислоти – 0,2 %. Тривалість гідратування – 15 хв. при температурі 60 °С. Після гідратування суміш охолоджували до кімнатної температури, витримку продовжували 60 хв. Суміш розділяли в центрифугі протягом 10 хв. для отримання фаз – гідратованій олії та фосфоліпідної емульсії. Фосфоліпідну емульсію не використовували, а з гідратованою олією проводили далі нейтралізування.

Нейтралізацію гідратованої олії проводили при 60 °С впродовж 15 хв. при застосуванні гідроксиду натрію 0,1 Н. До нагрітої до 60 °С гідратованої олії додавали розрахункову кількість гідроксиду натрію (в залежності від кислотного числа олії). У всіх дослідах використовували магнітну мішалку (РИВА-04.4, РИВА-СТАЛЬ, Україна), яка забезпечувала нагрів та постійне перемішування. Після проведення нейтралізування проводили розділення суміші на хімічній ділільній воронці та промивання дистильованою водою до нейтрального рН. Розділення нейтралізованої олії та промивних вод також виконували на лабораторній ділільній воронці.

Після або перед стадією нейтралізування проводили стадію низькотемпературного лабораторного дезодорування. Перед цим олію висушували від залишків води на ротаційному лабораторному випаровувачі ІКА RV 10 digital V-S впродовж 30 хв, тиск – менше 5 мбар.

Адсорбційне очищення як останню стадію циклу лабораторного рафінування проводили з гідратованою нейтралізованою дезодорованою олією. У круглодонну колбу об'ємом 500 см³, поміщали одержану кількість олії, вакуум (зростання = 30 мБар) в колбі створювали за допомогою переносного масляного вакуум-насосу і здійснювали деаерацію олії протягом 15 хвилин при температурі 90 °С при перемішуванні якірною мішалкою з частотою обертання 60 хв⁻¹. Після деаерації в

посудину вводили розрахункову кількість відбільної землі у вигляді 10% суспензії з цією ж олією. Використовували кислотно активовану землю Tersil. Процес адсорбційного рафінування проводили під вакуумом протягом 15 хв. Після закінчення процесу нагрівання припиняли і під вакуумом проводили охолодження суспензії до $t=45^{\circ}\text{C}$. Після проведення адсорбційного очищення проводили центрифугування (при 1000 обертів за хв. впродовж 10 хв.) та відділення побічних продуктів стадії.

Кислотну активацію відбільної землі проводили наступним чином: спочатку висушували та активували Tersil при 800°C впродовж 2 годин в муфельній шафі. Потім додавали 15 % розчину сірчаної кислоти 20 %-ї шляхом зрошення через піпетку суміш ретельно перемішували та сушили у сушильній шафі при $100-105^{\circ}\text{C}$ впродовж 1 години. Після активування відбільну землю зберігали не довше 2 діб в закритому скляному посуді з притертою кришкою.

2.8.3. Аналіз профілю смаку та запаху соняшникової олії та риб'ячих жирів

Аналіз профілю смаку та запаху зразків соняшникової олії здійснено за стандартною методикою [179]. 10 учасників дегустаційної комісії (4 чоловіка, 6 жінок, віком 20 – 70 років), добровільно включених до групи впродовж тижня проходили тренінги. Щонайменше 10 годин тренінгу були присвячені встановленню органолептичних особливостей соняшникової олії та інтенсивності її смаку, дослідженню різних зразків дезодорованої соняшникової олії, представлених на ринку країни. Для дослідження ефективності дезодорування застосовувалась сенсорна панель, де 1 – повна відсутність смаку та запаху олії, 5 – смак та запах, притаманні нерафінованій соняшниковій олії без додаткових присмаків. Зразки олії поміщали в прозоре скло (чашка Петрі), накрите перед подачею та помічене кодованими цифрами. Зразки знаходились при кімнатній температурі та аналізувались при денному світлі. Зразки були рандомізовані та досліджувались у різні дні.

Щонайменше 10 годин тренінгу були присвячені встановленню

органолептичних особливостей риб'ячого жиру та інтенсивності його смаку. Була розроблена сенсорна панель, з наступними елементами запаху: рибний, жирний, огірок, земляний, квітковий, згірклий, зелений, варена картопля. Інші елементи методики співпадали з методикою дегустаційної оцінки соняшникової олії.

2.8.4. Проведення низькотемпературного дезодорування риб'ячих жирів

Зразки риб'ячого жиру різних виробників (№ 1 – «Omega 3,6,9», «Adrien Gagnon», Canada і № 2 – «Риб'ячий жир дитячий» ТОВ ВТФ ФАРМАКОМ, Україна) були придбані у аптеках України. Безпосередньо перед початком досліджень з капсул відбирали необхідну кількість жиру голкою зі шприцом при слабкому освітленні до скляних флаконів з темного скла. Риб'ячий жир № 3 O.L.KAR був придбаний у ветеринарній аптеці. Проводили його фільтрацію та гідратування з використанням магнітної мішалки з термopарою за температури 60 °C, при постійному перемішуванні (160 об/хв). Об'єм проб дорівнював 50 см³, температура контролювалась з погрешністю $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Під час усіх експериментів використовували магнітну мішалку (РИВА - 04.4, Рива Сталь, Україна). Кількість води для гідратування – 2 %, кількість лимонної кислоти – 0,3 %. Для відділення фосфоліпідної емульсії і для зменшення вмісту нерозчинних домішок використовували центрифугу (MPW-340, CHEMARGO, Blachownia, Польща) при 1000 об/хв. Одержаний жир (зразок № 3) зберігався у флаконах з темного скла зі шліфами після продувки флаконів інертним газом (азотом) при температурі -20 °C (у морозильній камері).

Реакцію перетворення альдегідів та кетонів з риб'ячим жиром на ацеталі та кетаналі проводили у лабораторному круглодонному реакторі місткістю 50 см³ відповідно до методики, що наведена у п. 2.8.1.

2.8.5. Лабораторне окиснення риб'ячого жиру

Окиснення риб'ячого жиру проводили в круглодонній колбі місткістю 50 см³. Колбу поміщали до водяної бані, в якій підтримували температуру 90 °C.

Перемішування та контроль температури здійснювали на лабораторній магнітній мішалці з термопарою (RIVA - 04.4, RIVA-STAL, Ukraine). Через риб'ячий жир пропускали кисень (99,5 % чистоти) шляхом занурення на дно колби барботеру, приєднаного до балону з киснем. Окиснення проводили впродовж 2-х годин.

Зразок № 4 – окиснений риб'ячий жир № 1.

Зразок № 5 – окиснений риб'ячий жир № 3

2.9. Методики зменшення вмісту продуктів окиснення в рослинних жирах

Окиснення рослинних жирів здійснювали при температурі навколишнього середовища впродовж 1 року зберігання при доступі кисню повітря.

2.9.1. Методика зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні борошна.

30 г соняшникової олії попередньо окисненої поміщають у круглодонну колбу (100 см³), зі шліфом, під'єднану до повітряного зворотного холодильнику. Перемішування реакційної суміші (120 об/хв) та підтримання температури (70 °C, діапазон точності ± 0.1 °C) здійснювали на лабораторній магнітній мішалці з термопарою (RIVA - 04.4, RIVA-STAL, Україна) впродовж 40 хв. Установка зображена на рис. 2.2. Перед визначенням вмісту продуктів окиснення олія відфільтровувалась від борошна (паперовий фільтр, жовтий).

До олії додавали 1 % борошна пшеничного або 1 % борошна горохового (по відношенню до олії, масове співвідношення). Для одержання горохового борошна сухий жовтий горох (придбаний в продовольчому магазині, Україна) подрібнювався на лабораторному млині марки RRH – 100 (кількість обертів за хвилину – 28000, потужність – 700 W), після чого зразки просіювали через лабораторне сито з отворами = 0,1 мм.

2.9.2. Методика зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні похідних амонію

Окиснена соняшникова олія з високим вмістом гідропероксидів – 78 ммоль

1/2O/кг з метою одержання високих значень вторинних продуктів окиснення оброблялась відбільною землею. Адсорбент (Tonsil) активували при 400 °С впродовж 4 годин в муфельній шафі. Адсорбент в кількості 5 % додавався до окисненої олії, перемішування відбувалось при 70 °С протягом 30 хв. в умовах зниженого тиску. Використання адсорбенту необхідно для переведення частини гідропероксидів у вторинні продукти окиснення, так як аміак, що виділяється з похідних амонію реагує саме з вторинними продуктами окиснення. Далі олію фільтрували через паперовий фільтр та проводили реакцію утворення похідних амонію. 30 г соняшникової олії попередньо окисненої поміщають у круглодонну колбу (100 см³), зі шліфом, під'єднану до повітряного зворотного холодильнику. Перемішування реакційної суміші (120 об/хв) та підтримання температури (70 °С, діапазон точності ± 0.1 °С.) здійснювали на лабораторній магнітній мішалці з термопарою (RIVA - 04.4, RIVA-STAL, Україна) впродовж 40 хв. Установка зображена на рис. 2.2.

Одразу після цього до олії знову додавали адсорбент та проводили повторно адсорбцію: до олії додавали адсорбент в кількості 5 %, перемішували впродовж 10 хв та відділяли від олії на паперовому фільтрі. Друга адсорбція потрібна для видалення отриманих продуктів реакції амонію вуглекислого з кисневмісними сполуками олії. Після цього визначали вміст продуктів окиснення.

До олії додавали 1 % фосфату амонію або 1 % азотнокислого амонію (по відношенню до олії, масове співвідношення).

2.9.3. Методика зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні цукрів

50 г соняшникової олії попередньо окисненої поміщали у круглодонну колбу (100 см³), зі шліфом, під'єднану через алонжу до лабораторного вакуум-насосу. Перемішування реакційної суміші (120 об/хв) та підтримання температури (70 °С, діапазон точності ± 0.1 °С) здійснювали на лабораторній магнітній мішалці з термопарою (RIVA - 04.4, RIVA-STAL, Україна) впродовж 100 хв. До олії додавали

1 % водного розчину цукру та фруктози (співвідношення вода:цукор:фруктоза як 2:1:1). Вакуум застосовується для попередження окиснення та для відводу води з реакційної суміші. Перед встановленням вмісту продуктів окиснення олія промивалася водою та висушувалась в умовах низького тиску та температури 15 – 25 °C на ротаційному лабораторному випаровувачі ІКА RV 10 digital V-C впродовж 30 хв, залишковий тиск – менше 5 мбар.

Зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні гліцерину проводиться так само при додаванні 1 % гліцерину.

2.9.4. Методики зниження вмісту продуктів окиснення в олії при додаванні сечовини

30 г соняшnikової олії попередньо окисненої поміщають у круглодонну колбу зі шліфом, під'єднану до алонжу. До олії додають 1 % водного розчину сечовини (співвідношення 1:1). Обробку проводять на установці (рис.2.2) при температурі 70 °C впродовж 40 хв. при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Колба приєднується до вакуум-насосу та обробка проводиться в умовах зниженого тиску для запобігання процесу окиснення олії та для відведення води з реакційної суміші. Перед встановленням вмісту продуктів окиснення олія промивалася водою та висушувалась в умовах низького тиску та температури 15 – 25 °C на ротаційному лабораторному випаровувачі ІКА RV 10 digital V-C впродовж 30 хв, залишковий тиск – менше 5 мбар.

Реакцію за участю метабісульфіту натрію проводили так само.

При застосуванні силікогелі та відбільної землі їх попередньо підготовлювали до використання шляхом активації: спочатку висушували їх при 800 °C впродовж 2 годин в муфельній шафі. Потім додавали 15 % розчину сірчаної кислоти 20 %-ї шляхом зрошення через піпетку суміш ретельно перемішували та сушили у сушильній шафі при 100-105 °C впродовж 1 г.. Після цього відбільну та силікогель землю зберігали не довше 2 діб в закритому скляному посуді з притертою кришкою. Після проведення реакції проводили фільтрацію, а потім водне промивання олії.

2.10. Методики екстрагування антиоксидантів з рослинної сировини

2.10.1. Методика одержання АО з рослинної сировини шляхом екстракції АО водно-спиртовою сумішшю

Для одержання екстрактів підготовлену сировину замочували в суміші етиловий спирт – вода (співвідношення 70:30 відповідно) в скляній ковбі з метою набухання сировини. Тривалість замочування – 1 година. Потім підігрівали до 50 °С за допомогою нагрівального елементу магнітної мішалки (RIVA - 04.4, RIVA-STAL, Ukraine) та проводили екстракцію впродовж 4 годин при постійному перемішуванні. Гідромодуль 1:5 (мас./об.). Контроль температури здійснювали термopарою. Колба також була приєднана до повітряного зворотного холодильника. Одержані екстракти відфільтровувались від рослинної сировини (Whatman № 42). Потім фільтрат нагрівали у роторному випарнику при 40 °С під тиском для видалення розчинника. Одержані концентрати зберігались при -5 °С в зачинених скляних буюсах без доступу світла не більше 4 тижнів і використовувались в дослідженні кінетики окиснення. Вихід екстрактивних речовин розраховували за рівнянням 2.3:

Вихід екстрактивних речовин розраховували за рівнянням:

$$\text{Вихід (\% w/w)} = \frac{\text{маса висушеного екстракту (г)} * 100}{\text{маса висушеної матриці (г)}} \quad (2.3)$$

Результати були виражені як середнє значення двох повторів екстракції.

Екстрагування в присутності харчових кислот проводили так само, але харчові кислоти спочатку розчиняли у суміші розчинників етиловий спирт – вода Їх додані до розчиннику кількості відраховували від значень вмісту екстрактивних речовин, одержаних в результаті екстрагування.

2.10.2. Методика вилучення АО з відходів овочевих виробництв водно-спиртовими розчинами

В роботі досліджувалась картопля сорту Гала. Картопляні шкірки були одержані при використанні ручної овочечистки для отримання рівномірної товщина шкірки. Потім відходи подрібнювали для одержання порошкових лущинь

(лабораторний млин марки RRH – 100 (Україна)) та висушували у вакуум-ексикаторі, що був приєднаний до вакуум насосу при температурі навколишнього середовища. Одержану сировину зберігали при температурі 5 °C без доступу світла не більше 2 тижнів.

Для досліджень збирали лише сухе та чисте лушпиння цибулі жовтої, подрібнювали його за допомогою лабораторного млина марки RRH – 100 (Україна). Кількість обертів за хвилину – 28000, потужність – 700 W), після чого зразки просіювали через лабораторне сито з отворами = 1 мм.

Кісточки та шкірку томатів відділяли від інших компонентів томатів сорту Фінік червоний перетиранням через сито з діаметром отворів 1 мм. Одержану суміш подрібнювали та висушували у вакуум-ексикаторі, що був приєднаний до вакуум насосу при температурі 40 °C до постійної маси. Одержану суху суміш подрібнювали за допомогою лабораторного млина марки RRH – 100, після чого зразки просіювали через лабораторне сито з отворами = 1 мм.

Для одержання екстрактів підготовлену як описано вище сировину замочували в суміші етиловий спирт – вода в скляній ковбi, яка була занурена у водяну баню, підігрівали до 50 °C за допомогою нагрівального елементу магнітної мішалки та проводили екстракцію впродовж 2 – 15 години при постійному перемішуванні. Контроль температури здійснювали термopарою. Колба була приєднана до повітряного холодильника. Одержані екстракти зберігались 5 °C без доступу світла не більше 2 неділей. Одержані екстракти відфільтровувались від рослинної сировини (Whatman № 42). Потім фільтрат нагрівали у роторному випарнику при 40 °C під тиском для видалення розчинника. Одержані концентрати зберігались при -5 °C в зачинених скляних бюксах без доступу світла не більше 4 тижнів.

Екстрагування в присутності аскорбінової кислоти проводили так само, але аскорбінову кислоту в кількості 4 % по відношенню до наважки рослинної сировини спочатку розчиняли у суміші розчинників етиловий спирт – вода.

2.10.3. Вилучення АО в умовах НВЧ-опромінення

Використано НВЧ-камеру з частотою 2,450 ГГц. Наважку кори дубу заливали водно-етанольним розчином (води – 40 %, етилового спирту – 60 %) з гідромодулем 3:1. Колбу з одержаною сумішшю приєднували до зворотного холодильнику та поміщали до нвч-камери, де проводили опромінення при потужності 300 Вт впродовж 10–100 хв. Одержані екстракти відфільтровували від рослинної сировини та визначали в екстрактах вміст сухих речовин (шляхом висушування до постійної маси) по відношенню до маси наважки кори дубу.

2.10.4. Методика підготовки рослинної сировини до екстрагування АО

Рослинна сировина (м'ята перцева листя, ехінацея квіти, квіти нагідок, кора дубу, кора калини, коріння лопуху, листя ожини, пагони чорниці, ромашка лікарська, чебрець) була придбана в аптеках України. Кріп, петрушку, руколу, було придбано в місцевих магазинах. Горобину звичайну та чорноплідну, спірею японську (*Spiraea herba*), кору калини, листя малини, кропиви, мелісу зібрано на території Харківської області.

Всі рослини було подрібнено на висушено при 40 °С під потоком повітря у витяжній сушильній шафі до вмісту вологи $\leq 1\%$. Рослинну сировину подрібнювали за допомогою лабораторного млина (марка RRH – 100, Україна). Кількість обертів за хвилину – 28000, потужність – 700 W. Далі зразки просіювали через лабораторне сито з отворами = 1 мм. Зразки зберігали при -5 °С і використовували в дослідженні протягом чотирьох тижнів. Перед початком екстрагування всю рослинну сировину розтирали у ступці. Час розтирання 20 с.

2.10.5. Методика ферментативного екстрагування

Рослинна сировина (кора калини, коріння лопуху) була придбана в аптеках України. Підготовку сировини проводили за п. 2.10.4.

Як джерело фосфоліпідів застосовували соняшниковий гідратаційний осад, наданий українським виробником. Склад: вода – 65,5 %, фосфоліпіди – 19,7 %,

нейтральні ліпіди – 12,1 %. Свіжий гідратаційний осад зберігався при температурі 5 °С без доступу світла не більше чотирьох діб.

Як джерело целюлази, β -глюканази і ксиланази був використаний комплексний ферментний препарат Целлолюкс-А. Як джерело пектинази – ферментний препарат Пектолад. Специфікація наведена у табл. 2.3.

Для одержання екстрагенту для ферментного екстрагування до суміші етиловий спирт – вода (співвідношення 50:50 відповідно) додавали 1 % соняшникового гідратаційного осаду та 0,1 % суміші Пектоладу і Целлолюксу А (співвідношення 50:50). Одержану суміш гомогенізували за допомогою пропелерної мішалки (OS-20, Ukraine) 200 об/хв впродовж 5 хв.

Паралельно проводили екстрагування кори калини або коріння лопуху сумішню води та етилового спирту (співвідношення 50:50 відповідно) для одержання порівняльних даних.

Екстрагування, випаровування розчинників, зберігання одержаного концентрату АО проводили так само, як в п. 2.10.1.

2.11. Методики дослідження окисного стану жирів та ефективності введених антиоксидантів

2.11.1. Методика дослідження кінетики окиснення жирів волюметричним методом

Схему установки для вимірювання поглинання кисню наведено на рис.2.3.

Термостатуючу бюретку (6) заповнюють киснем. Для цього кран (3) відкривають на атмосферу при закритому крані (5) і зрівняльну посудину (7) піднімають так, щоб рівень рідини в бюретці (6) зайняв верхнє положення.

Після цього кран (3) закривають і за допомогою крану (5) заповнюють бюретку киснем, одночасно опускаючи посудину (7) до досягнення рівня рідини в посудині (7) з нижньою поділкою бюретки. Реактор (1) і бюретку (6) за допомогою триходового крану (4) з'єднують між собою і з атмосферою через кран (3).

Реакційну суміш продувають киснем протягом 1,0 хв через капіляр, вставлений

у реактор (1). Реактор (1) занурюють у термостат з температурою експерименту і струшують з частотою близько 5 циклів у секунду, щоб шляхом перемішування забезпечити насичення реакційної суміші киснем. Одночасно включають секундомір. Після 10 хв. прогріву реактора бюретку (6) і реактор (1) від'єднують від атмосфери триходовим краном (4), залишаючи їх з'єднаними між собою, і починають вимірювати поглинання кисню кондитерським жиром шляхом періодичного вирівнювання рівнів рідини в бюретці (6) і в зрівняльній посудині (7), фіксуючи значення щохвилини. Швидкість просування меніска рідини у вимірювальній бюретці пропорційна швидкості поглинання кисню жиром (олією). Вимірюючи час у хв і об'єм поглиненого кисню в см^3 будують залежність кількості поглиненого кисню від часу ($\Delta \text{H}_{\text{O}_2}$ від t) - рис. 2.4, по якій графічно визначають період індукції τ .

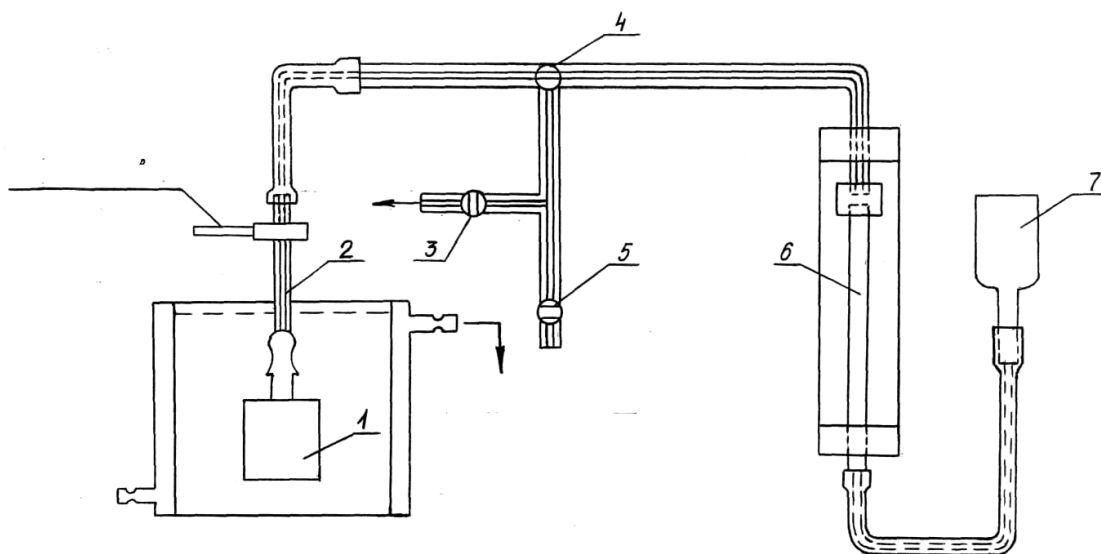


Рисунок 2.3 – Установка для вимірювання поглинання кисню: 1 - реактор; 2 - скляний капіляр; 3,5 - одноходові крани; 4 - триходовий кран; 6 - вимірювальна бюретка; 7 - зрівняльна посудина.

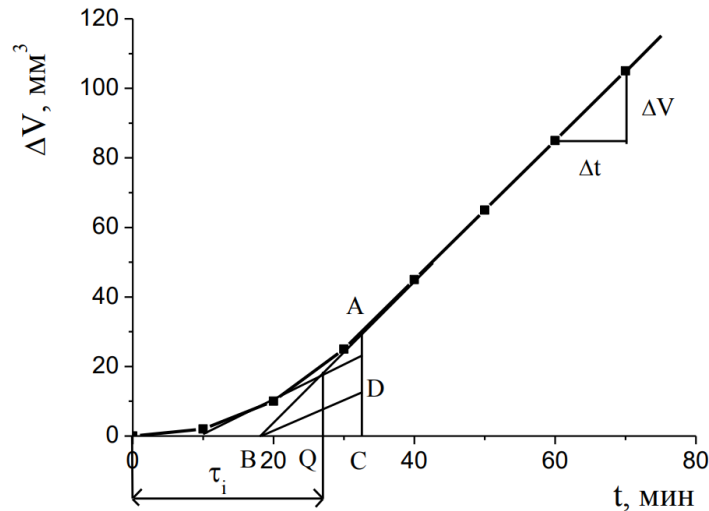


Рисунок 2.4 – Графічне визначення періоду індукції за даних кінетичної кривої окиснення жиру

Цю точку визначають у такий спосіб. Проводять лінію від початку координат паралельно пологій частині кривої окиснення, потім проводять дотичну АВ, яка характеризує швидке окиснення. Відшукувана точка лежить на пересіченні цих прямих. Опускають перпендикуляр із цієї точки на вісь абсцис. Точка на пересіченні з віссю абсцис (Q) відповідає закінченню періоду індукції, а відрізок τ_i є періодом індукції. Сумарна похибка виміру визначається сумою систематичної і випадкової похибок. За підсумками дослідів вона склала 5,10 %.

2.11.2. Методика визначення антиоксидантної активності АО

Як модель окиснення використовували рафіновану дезодоровану соняшникову олію (ТМ «Олейна») об'ємом 1 дм³. Плешку відкривали перед початком дослідження і зберігали при температурі -5 °С без доступу світла не більше 4 тижнів.

Антиоксидантну активність (АОА) екстрактів вивчали волюметричним методом в присутності інертного розчинника октану в манометричній установці (рис. 2.3) шляхом окиснення соняшникової олії. Манометрична установка вимірює поглинання зразком (об'єм зразку 5 см³) невеликих кількостей кисню. Робота з установкою включає наступні етапи: 1) підготовчий: шляхом підключення до вакуум-насосу (через двоходовий кран, мащений вакуумною змазкою) відбувається вилучення повітряної суміші з системи скляних труб установки, шляхом

підключення до джерела чистого кисню (двоходовий кран) досягається наповнення установки чистим киснем. Такі послідовні операції проводять 5-8 разів; 2) робочого: вимір обсягу поглиненого зразком кисню в мм³ за певний час за рахунок слідкування за зміненням рівня стовбчику зафарбованої рідини, що приєднується до зразку олії. Шляхом визначення констант реакційних судин установки одержані дані кінетики окиснення зразків у мм³/хв перераховуються в моль/с.

Об'єм кисню в моль/дм³ розраховували за виразом:

$$V_{O_2} = \Delta V \times 10^{-6} \times 10^3 / (22,4 \times V_{\text{проби}}), \quad (2.4)$$

Де 10^{-6} - коефіцієнт переведення обсягу кисню в дм³; 22,4 - обсяг 1 моля газу; $10^3/V$ проби - коефіцієнт перерахунку кількості поглиненого кисню на 1 л субстрату.

Дослідження проводили в умовах ініційованого окиснення, тобто за рахунок термічного розкладання розчину АІБН (2,2-азо-біс-ізо-бутіронітрил). Очищення АІБН проводили перед серією дослідів. Для цього його перекристалізували з безводного етанолу, потім ацетону, потім бензолу. Введенням однакової кількості АІБН досягали постійної швидкості ініціювання. Дослідження проводили при температурі 70 °С ($\pm 0,1$ °С). Концентрація [АІБН] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для всіх зразків. АІБН розчиняли у о-ксилолі (розчинник, що не окиснюється). Графічним методом [146] визначали величину періоду індукції (τ_i) як відрізок осі абсцис, що відсікається перпендикуляром з точки перетину дотичних до кінетичної кривої.

В дослідженнях кінетики окиснення соняшникової олії використовували 200 ppm (0,2 г/кг олії) бутілгідроксіанізолу або одержаного в результаті екстрагування концентрату рослин.

Ефективність гальмування процесу окислення соняшникової олії визначали сукупністю реакцій інгібітору і позначали як антиоксидантну активність, кількісно розраховану за формулою:

$$AOA = \tau_i / \tau_s, \quad (2.5)$$

де τ_i і τ_s – періоди індукції окиснення соняшникової олії з антиоксидантом та без нього відповідно.

АОА досліджуваних антиоксидантів порівнювали з АОА стандартного

антиоксиданту, за який був прийнятий бутілгідроксіанізол в кількості 0,2 г/кг по відношенню до олії.

2.11.3. Визначення концентрації АО в жирі

Кінетика окиснення соняшникової олії досліджувалась волюметричним методом (п.2.11.1). Дослідження проводили при температурі 70 °С в умовах ініційованого окиснення, тобто за рахунок термічного розкладання розчину АІБН (нітрилу ізомасляної кислоти концентрацією $[АІБН] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для всіх зразків). Графічним методом визначали величину періоду індукції (τ , с), що є відрізком осі абсцис, який відсікається перпендикуляром, опущеним з точки перетину дотичних, проведених до кінетичної кривої.

До зразку олії додавали фіксовану кількість антиоксидантів, одержаних з рослин – 0,2 г/кг. Для дослідження антиоксидантних властивостей концентратів токоферолів, одержаних з деодистиляту використовували їхні кількості у 0,05 % по відношенню до олії.

Концентрацію антиоксидантів $[InH]$ у моль/дм³ розраховували за формулою [146]:

$$[InH] = \frac{1 \times [АІБН] \times (1 - e^{-K_p \times \tau})}{f} = 0,48 \times [АІБН] \times (1 - 0,9999^\tau), \quad (2.6)$$

де $[АІБН]$ – концентрація ініціатора, моль/л;

K_p - константа швидкості розпаду ініціатору, за $t = 70$ °С рівна $3,9 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹;

$1/f = 0.48$ - (1- вихід радикалів при розпаді однієї молекули ініціатора);

τ - експериментально визначений період індукції, с.

Сумарна похибка виміру визначається сумою систематичної і випадкової похибок в умовах проведення двох паралельних дослідів. За підсумками дослідів дослідження концентрації антиоксидантів середня сумарна склала 8,02 %.

2.11.4. Визначення константи швидкості обриву ланцюгів окиснення

Для встановлення ефективності одержаних антиоксидантів визначали брутто-константу швидкості обриву ланцюгів окиснення k_7 [146]. Для цього наважку

одержаного концентрату токоферолів 0,3 г, попередньо розчинену в 50 мл ксилолу, додавали до кумолу в такій кількості, щоб концентрація токоферолів була приблизно рівною їх концентрації в рафінованій соняшниковій олії, а саме 0,1 мл розчину на 5 мл кумолу. За допомогою варіювання концентрації ініціатору окиснення АІБН (від $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) визначали швидкість окиснення даного розчину.

Константу швидкості реакції було розраховано за формулою:

$$K_p / K_7 = \operatorname{tg} \alpha \times \Delta V / [RH] \times \nu, \quad (2.7)$$

де $\operatorname{tg} \alpha$ – тангенс кута нахилу прямої, що відображає залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання кумолу, збагаченого токоферолами;

ΔV – об'єм 1 мм^3 кисню, за нормальних умов $\Delta V = 4,09 \times 10^{-5}$ моль/л;

$[RH]$ – концентрація вуглеводню;

ν – об'єм проби, л;

K_p – константа швидкості реакції окиснення кумолу, при $t = 70^\circ \text{C}$ $K_p = 3,19 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

Сумарна похибка виміру визначається сумою систематичної і випадкової похибок в умовах проведення двох паралельних дослідів. За підсумками дослідів середня сумарна похибка склала 9,14 %.

2.11.5. Методика окиснення жирів при температурі 90°C та доступі кисню

Кінетика змін пероксидних чисел соняшникової олії досліджувалась шляхом окиснення соняшникової олії. Зразки олії масою 100 г з 0,2 мг/кг АО (або без АО) поміщали в колбу місткістю 200 см^3 , яка занурювалась у водяну баню, нагріту до температури 90°C (коливання температури в межах $\pm 0,1^\circ \text{C}$). На дно колби занурювався барботер, який приєднувався до компресору (К 25, Україна). Робочий тиск компресору – $\leq 0,7 \text{ МПа}$. Перемішування здійснювалось магнітною мішалкою РИВА - 04.4 (Рива Сталь, Україна) при 60 об/хв. Тривалість окиснення – 15 годин.

Через 2, 5, 10, 12 годин проводили відбір проб і встановлювали значення пероксидних чисел за стандартною методикою.

2.11.6. Методика визначення кінетики окиснення жирів за зміною вмісту гідропероксидів у нативних умовах

Окиснення проводилось в нативних умовах – при доступі кисню повітря, світла та за температури 25 °С. Два зразки – соняшникова рафінована дезодорована виморожена олія та ця ж олія з додаванням 0,1 % водно-спиртового розчину кори дуба зберігали у відкритих сосудах при доступі кисню повітря та світла без перемішування за температури 25 °С впродовж 50 діб. З періодичністю у 2 доби відбирали проби олій та визначали пероксидне число. За одержаними результатами побудовано кінетичні криві окиснення зразків та визначено тривалість періоду індукції (як у прикладі на рис. 2.4).

2.11.7. Встановлення характеру спільного впливу двох інгібіторів окиснення

Для встановлення характеру спільного впливу двох інгібіторів порівнювали між собою просту суму періодів індукції окремих компонентів (адитивний вплив $\Sigma\tau_i$) і бруто-ефективність їх суміші (τ_Σ) [146]. Якщо в результаті поєднання інгібіторів одержували більше значення в періодах індукції ($\Delta\tau$) в порівнянні з адитивним впливом інгібіторів, тобто ($\tau_\Sigma > \Sigma\tau_i$), то у поєднаному впливі інгібіторів встановлюється ефект синергізму. В умовах, якщо спільний вплив антиоксидантів був меншим порівняно з сумою ефектів інгібіювання двох окремих речовин ($\tau_\Sigma < \Sigma\tau_i$), необхідно зробити висновок про виявлення антагонізму в спільному впливі інгібіторів.

Ефект синергізму оцінювали по різниці $\Delta\tau = \tau_\Sigma - \Sigma\tau_i$ та в відносних одиницях:

$$\Delta\tau / \Sigma\tau_i * 100 \% \quad (2.8)$$

2.11.8. Визначення появи відчуття згіркнення в процесі окиснення рослинних жирів

Для проведення органолептичної оцінки рослинних олій з метою визначення появи відчуття згіркнення була сформована дегустаційна комісія у кількості 10 осіб

(5 чоловіків, 5 жінки, віком 23-60 років), добровільно включених до групи. Учасники комісії проходили щонайменше 10 годин тренінгу для визначення варіацій органолептичних змін в процесі окиснення олій. Була розроблена сенсорна панель для дослідження відтінків згіркнення: „згіркнений” визначався як пов’язаний з ароматом жирів тривалого терміну зберігання з мильно-металевими ароматами (мінімум - смажені картопляні чіпси, максимум – лляна олія, що зберігалась 1 місяць при доступі кисню). Користувались 5-бальною шкалою, з варіюванням 1 – відсутній (властивий олії соняшнику або іншій без сторонніх запахів та присмаку гіркоти), 2 – без сторонніх запахів задовільний смак, але легка гіркота, 3 – злегка кислуватий запах та присмак, 4 – кислий запах та присмак з нотами окисненої олії, 5 – найсильніший (окиснений, затхлий запах окисненої олії або оліфи). Під першими проявами згіркнення розуміли значення «2» за шкалою. Зразки олій (свіжі без проявів згіркнення і ті, що зберігалися різний час) поміщали в прозоре скло (чашка Петрі), закрите перед подачею та помічене кодованими цифрами. Зразки знаходились при кімнатній температурі та аналізувались при денному світлі. Зразки були рандомізовані та досліджувались у різні дні.

2.11.9. Видалення токоферолів з олії

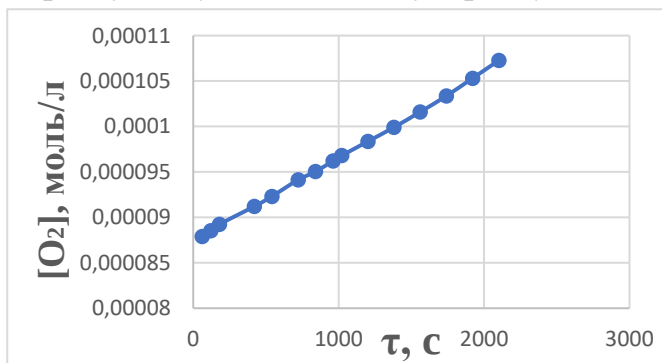
Здійснювалось шляхом адсорбції токоферолів соняшникової дезодорованої олії, ТМ «Олейна» на активованому вугіллі. Вугілля подрібнювалось та активувалось у муфельній печі при 800 °C протягом 3 год.

Варіант 1. Проводили фільтрування через шар активованого вугілля за допомогою воронки Бюхнера, колби Бюнзена та вакуум-насосу. Після повного охолодження вугілля розподіляли шаром у 10 см на складчастому фільтрі, який рівномірно вкладався в воронку Бюхнера. Колбу Бунзену підключали до вакуум-насосу, фільтрування олії здійснювалось шляхом різниць тиску. Фільтрування зразку олії через шар активованого вугілля проводили 10-20 разів (олію заливали на поверхню вугілля) з періодичної зміною вугілля. Сумарне співвідношення активоване вугілля: олія = 10:1.

Варіант 2. До колонки, що знизу заповнена скляною ватою, а в об'ємі – активованим вугіллям та має алонж для приєднання до вакуум-насосу подається через лійку з краном рафінована дезодорована соняшникова олія. Під впливом вакууму, що нагнітається вакуум-насосом олія проходить вздовж колонки та потрапляє в приймальну колбу. Залишки олії потрапляють до уловлювача. Олію пропускають вздовж колонки 3-4 рази. Відсутність токоферолів перевіряли за допомогою методу з використанням волюметричного дослідження, по відсутності періоду індукції.

Одержану олію зберігали у темному посуді в холодильнику при температурі не більшій за 5°C не більше 2 діб, тому що вона легко піддається окиснювальному псуванню.

Відсутність токоферолів у одержаній олії перевіряли шляхом визначення періоду індукції (рис. 2.5). Дослідження проводили на волюметричній установці шляхом визначення кінетики окиснення олії (2.11.1). Дослідження проводили в умовах ініційованого окиснення, тобто до зразку олії додавали відому кількість АІБН (азодіізобутіронітрил кислоти). Характер залежності (пряма, без періоду гальмування швидкості окиснення), яку ми бачимо на рис. 2.5 показує відсутність періоду індукції, тобто у зразку олії не міститься жодних антиоксидантів і не



відбувається гальмування процесу окиснення.

Рисунок 2.5 – Кінетика окиснення зразку соняшникової олії, з якої були вилучені токоферолі при температурі дослідження 70°C та кількості АІБН 2%

2.11.10. Методика дослідження окисного стану жирів в результаті смаження у фритюрі

Рафіновану дезодоровану соняшкову олію (ТМ «Олейна») об'ємом 2 л поміщали у фритюрницю (Tefal FZ 7000 Франція), нагріту до $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Олія при температурі $180 \pm 5^{\circ}\text{C}$ [179] витримувалась у фритюрниці кожен день на протязі

експерименту впродовж 2 годин. Також кожен день проводили смаження трьох партій картоплі по 200 г кожна тривалістю 10 хв кожне смаження. Олію зберігали при 5 °С до наступного циклу смаження у фритюрниці. Смаження проводили впродовж 5 діб.

Свіжу картоплю очищали від шкірки, нарізали до рівномірної товщини (0,5×0,5×8,0 мм) механічним слайсером, зважували 200 г та відразу використовували для смаження.

Екстракти АО вносились у соняшникову олію для смаження у фритюрі наступним чином. Використовували екстракт кори калини в кількості 0,2 г/кг. Спочатку за допомогою ультразвукового перемішування готувався концентрат наноемульсії: 500 см³ соняшnikової олії та екстракт АО в кількості 0,8 або 4 г/кг поміщали в ультразвукову ванну (Jeken PS-06A, Польща), робочі параметри – 50 Вт, 40000 Гц. Так само для зниження похибок дослідження вносився бутілгідроксіанізол в кількості 0,2 г/кг. Після 1080 с перемішування в умовах обробки ультразвуком одержаний концентрат АО розводився в 1500 см³ соняшnikової олії, ретельно перемішувався та переносився у фритюрницю.

2.11.11. Одержання залежності між швидкістю ініціювання та швидкістю окиснення рослинних жирів при різних температурах дослідження

Як модель окиснення використовували рафіновану дезодоровану соняшникову олію (ТМ «Олейна») об'ємом 1 дм³. Пляшку відкривали перед початком дослідження і зберігали при температурі -5 °С без доступу світла не більше 4 тижнів.

Кінетику окиснення соняшnikової, кукурудзяної, лляної, оливкової та соєвої олій визначали волюметричним методом на манометричній установці за методикою п. 2.11.1.

Швидкість ініціювання варіювали шляхом введення певних (різних) кількостей ініціатору окиснення: $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[AIBN] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[AIBN] = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[AIBN] = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[AIBN] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Дослідження проводили при температурах 70, 80, 90 °С ($\pm 0,1$ °С).

АІБН розчиняли у о-ксилолі (розчинник, що не окиснюється). Графічним методом [146] визначали величину періоду індукції (τ_i) як відрізок осі абсцис, що відсікається перпендикуляром з точки перетину дотичних до кінетичної кривої. Період індукції визначали як середнє між двома паралельними експериментами.

Одержували три значення періоду індукції кожної олії при різних кількостях ініціатору окиснення АІБН.

Період індукції залежить від концентрації інгібітору і швидкості ініціювання визначався наступним чином:

$$\tau = \frac{f \cdot n \cdot [\text{InH}]}{V_i} \quad (2.9)$$

де τ – період індукції;

f – коефіцієнт інгібіювання;

n – число активних груп в молекулі інгібітору;

$[\text{InH}]$ – концентрація інгібітору в продукті;

V_i – швидкість ініціювання з усіх джерел.

Концентрацію інгібітору можна визначити по кінетиці окиснення зразку жиру, як і швидкість окиснення. На основі цих даних можна одержати залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання олії, то для рослинних олій це завжди пряма лінія (оскільки усі олії у своєму складі містять інгібітори). Ця залежність для окиснення у присутності інгібіторів описується рівнянням 2.7

Параметр $(K_2/K_7) \times [\text{RH}]/(f \cdot n \cdot [\text{InH}])$ – тангенс куту нахилу прямої кінетики окиснення. Він визначається шляхом одержання графіку залежності кількості поглиненого кисню за певний час.

Крім того, завдяки цій залежності можна визначити параметр швидкості самоініціювання (змінюючи швидкість ініціювання (варіюючи кількість АІБН) і вимірюючи швидкість окиснення). Після цього потрібно побудувати графік залежності швидкості окиснення олії від швидкості ініціювання, екстраполювати цю пряму до значення $[\text{АІБН}] = 0$.

Величина відрізка, який утворюється прямою окиснення на осі ординат і буде

швидкістю самоініціювання для досліджуваної олії при цій температурі. Далі потрібно встановити залежність швидкості самоініціювання від температури (побудувати пряму цієї залежності), завдяки якій можна визначати швидкість самоініціювання при будь-якій температурі (в тому числі і при температурі зберігання олії).

Визначивши усі необхідні величини, можна вирахувати період індукції окиснення (а він і є терміном зберігання) для будь-якого рослинного жиру при необхідній температурі.

З нахилу кінетичних кривих (КК) визначали початкову ($W_{\text{поч}}$) та максимальну ($W_{\text{макс}}$) швидкості окиснення олій при різних умовах окиснення.

2.12. Статистична обробка результатів

Вимірювання досліджуваних показників проводили двічі або тричі. Результати

досліджень представлені як середнє арифметичне значення $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \pm$ довірчий інтервал:

$$\bar{X} \pm \Delta A \text{ при коефіцієнті надійності } P=0,95, \text{ де } \Delta A = \frac{t_{p,n} \cdot \sigma_n}{\sqrt{n}},$$

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}, \quad (2.9)$$

де x_i - значення вимірюваної величини; $t_{p,n}$ - коефіцієнт Стюдента при коефіцієнті надійності $P=0,95$ та кількості вимірювань n .

Статистичний аналіз здійснювали за допомогою програми Microsoft Office Excel 2010, 2019 та програми *Mathcad Prime 6.0*.

Також проводилося планування дослідницької роботи за ПФЕ² та ПФЕ³. Математичне моделювання було проведене з використанням мови програмування Python і бібліотек Sklearn для визначення рівняння регресії та Scipy для оптимізації.

Висновки за розділом 2

Обрано схему досліджень дисертаційної роботи, яка включає аналіз попередніх досліджень за темою, експериментальні дослідження технологій

переробляння, дослідження процесу окиснення жирів, формулювання науково-технічних концепцій, розробку нових технологій тощо.

В роботі використовувались фізико-хімічні методи аналізу, як стандартизовані, так і оригінальні, зокрема: електрофоретичні, хроматографічні, спектрометричні, кінетичні, структурно-механічні, сенсорні, експериментально-статистичні методи.

Використано ряд оригінальних підходів для виділення і концентрування токоферолів з дезодораційного дистиляту.

Запропоновано методику низькотемпературного лабораторного дезодорування, яка дозволяє повністю знеособити жири. Запропоновано методики дослідження сенсорних характеристик жирів. Розроблено сенсорні панелі для соняшникової, соєвої, гірчичної, лляної олій, для риб'ячого жиру та лецитину.

Запропоновано ряд лабораторних методик утворення 3-MCPDE, GE.

Доведена доцільність застосування волюметричного методу визначення кінетики окиснення жирів для досліджень ефективності застосованих антиоксидантів, встановлення кінетичних параметрів окиснення жирів. Одержані дані не суперечать загальновідомим, але доповнюють наукові дані.

Запропоновано методику ферментативного екстрагування антиоксидантів з рослинної сировини з використанням суміші гідролітичних ферментних препаратів та соняшникового гідрофузу, яка показала свою ефективність.

Запропонована методика, яка дозволяє за рахунок досліджень кінетичних параметрів окиснення зразку передбачувати строк зберігання рослинного жиру при будь-якій температурі зберігання.

РОЗДІЛ 3

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГІДРАТУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ

Гідратування – один з найбільш досліджених етапів очищення жирів (розділ 1.2), однак питання встановлення раціональних умов його проведення з урахуванням вимог до високої якості і олії і лецитину, все ще є актуальними. Гідратування впливає не лише на стан олії, але й на явища, які відбуваються на інших стадіях рафінування. Вплив способу гідратування на утворення 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу (нового типу небезпечних ксенобіотиків) під час проведення дезодорування на сьогоднішній день досліджений недостатньо.

Метою дослідження повинно бути:

- розроблення гідратування, що задовольняє наступним вимогам: зниження вмісту фосфоліпідів у олії до значень, які влаштовують більшість покупців (менше 0,05 % в перерахунку на стеароолеолецитин); відмова від внесення в олію речовин, що негативно впливають на стан здоров'я людини; відмова від застосування складного специфічного обладнання, жорстких умов гідратування; одержання в результаті гідратування якісного фосфатидного концентрату;
- дослідження впливу способу гідратування на утворення 3-MCPDE та GE;
- пошук нових ефективних, безпечних, низької вартості гідратаційних агентів.

3.1 Дослідження кислотного гідратування

На ефективність гідратування, тобто на остаточну кількість фосфоліпідів в гідратованій олії впливає не лише гідратаційний агент, але й особливості проведення самого гідратування, а саме: початкова кількість фосфоліпідів в олії, їх фракційний склад, ступінь взаємодії фаз олія – гідратаційний агент, тривалість, температура гідратування, спосіб розділення фаз, що утворилися в результаті гідратування. На першій стадії досліджень було вирішено порівняти ефективність найбільш поширених у промисловості методів – гідратування з фосфорною та лимонною

кислотами і просте водне гідратування. Порівнювалась власне ефективність процесу (по зниженню вмісту фосфоліпідів), а також остаточний вміст іонів кальцію і магнію, які є основними металами НГФ, тобто по ним можна слідкувати за ефективністю виведення цих форм фосфоліпідів. Результати наведено у табл. 3.1. Методика наведена у п. 2.4.1. Кількість води для проведення гідратування – 1 %, кількість фосфорної кислоти – 0,1 %, лимонної – 0,2 %, тобто приблизно ті кількості, які використовують в промисловості.

В результаті водного гідратування вилучилось близько 88 % фосфосфоровмісних речовин (табл. 3.1). В дослідженні [180] в результаті водного гідратування екстракційної соняшникової олії вилучали 83 % фосфоліпідів. Ефективність кислотного гідратування фосфорною та лимонною кислотою близька та становить 95 % вилучених фосфоліпідів для лимонної кислоти та 94 % для фосфорної.

Таблиця 3.1 – Вплив води, фосфорної, лимонної кислот на вміст фосфоліпідів в гідратованій олії та на вміст іонів кальцію та магнію

Зразок олії	Вміст фосфоліпідів у олії, в перерахунку на стеароолеолецитин, %	Вміст Са, мкг/кг	Вміст Mg, мкг/кг
Пресо́ва соняшникова олія негідратована	$0,541 \pm 0,0130$	29.7 ± 2.0	19.5 ± 1.8
Олія після водного гідратування	$0,065 \pm 0,0036$	11.3 ± 1.2	6.8 ± 1.3
Олія після гідратування з фосфорною кислотою	$0,035 \pm 0,0049$	$6,9 \pm 1.6$	3.3 ± 1.5
Олія після гідратування з лимонною кислотою	$0,029 \pm 0,0054$	5.2 ± 1.2	$2,1 \pm 1.4$

Найбільш ефективно іони металів, що входять до комплексу НГФ вилучає лимонна кислота (залишковий вміст кальцію в гідратованій олії – 5,2 мкг/кг, магнію

- 2,1 мкг/кг), що пов'язано з її здатністю до утворення комплексів з металами. Логарифм констант стійкості лимонної кислоти з кальцієм – 4,84, з магнієм – 7,95, тобто лимонна кислота утворює більш стійкі комплекси з металами НГФ, порівняно з фосфорною, переводячи їх у гідрофільну форму. З цим пов'язаний низький остаточний вміст фосфоліпідів в олії після гідратування лимонною кислотою (0,029 мкг/кг – табл. 3.1).

Виведення металів зі складу олій пов'язане не лише зі зменшенням остаточного фосфору, але й з окисною стабільністю олій. Як відомо найбільш сильними каталізаторами окиснення ліпідів є метали змінної валентності. Тому олія після кислотного гідратування більш стабільна щодо окисного стресу. Більш безпечним та екологічним є використання для гідратування харчових кислот.

Константи комплексотворення рК різних харчових кислот з металами є різними. Тому для підвищення ефективності виведення НГФ з олій доцільно дослідити результати гідратування зі сумішами харчових кислот. Як основну кислоту в результаті показних вище даних було вирішено використовувати лимонну. Результати порівнювали з даними гідратування з окремими харчовими кислотами. Кількість гідратуючих агентів з метою одержання даних, які можна порівнювати (помітних значень вмісту фосфоліпідів в гідратованій олії з меншою похибкою дослідження) була знижена до 0,1 % по відношенню до олії. Результати наведено у табл. 3.2. Досліджені кислотні гідратаційні агенти за зниженням ефективності розташовуються в ряд: суміш лимонної та бурштинової кислот (1:1) > суміш лимонної та аскорбінової кислот (1:1) > бурштинова кислота > лимонна кислота > суміш лимонної та молочної кислот (1:1) > аскорбінова кислота > молочна кислота. Найгіршим гідратуючим агентом виявилась молочна кислота. Вона практично не підвищувала ефективність гідратування (у порівнянні з водним гідратуванням). Найліпші результати були одержані з бурштиновою кислотою та сумішшю бурштинової та лимонної кислот.

Таблиця 3.2 – Вплив харчових кислот та їх сумішей на виведення фосфоліпідів з соняшникової олії (вміст води – 1 %)

Склад гідратуючого агенту	Вміст фосфоліпідів у олії, в перер на стеароолеол., %	Склад гідратуючого агенту	Вміст фосфоліпідів у олії, в перерахунку на стеароол, %
Лимонна к-та (0,1%)	0,048 ± 0,0037		
Лимонна к-та (0,05%) + бурштинова к-та (0,05%)	0,034 ± 0,0028	Бурштинова кислота 0,1 %	0,045 ± 0,0045
Лимонна к-та (0,05%) + молочна к-та 40 %-ва (0,1%)	0,052 ± 0,0042	Молочна кислота 40 %-вий розчин – 0,2 %	0,060 ± 0,0051
Лимонна к-та (0,05%) + аскорбінова к-та (0,05%)	0,040 ± 0,0039	Аскорбінова кислота 0,1 %	0,053 ± 0,0039

Досить ефективним виявилось поєднання лимонної та аскорбінової кислот. Також аскорбінова кислота є сильним антиоксидантом [181] та її присутність у лецитині, імовірно, позитивно вплине на стабільність цього продукту щодо окиснювального псування. Недоліком застосування аскорбінової кислоти, як і бурштинової, є їх висока вартість порівняно з лимонною або фосфорною кислотами.

В цілому слід відмітити відмітити високу ефективність щодо виведення фосфоліпідів з соняшникової олії поєднання харчових кислот.

3.2. Дослідження можливого виведення НГФ в процесі водного гідратування

Не всі солі фосфоліпідів з металами відносяться до НГФ. У [183] наведено результати цікавого дослідження вмісту металів до та після проведення гідратування олій водою. Майже всі іони лужних металів були видалені з сирової олії шляхом водного гідратування, але вміст іонів лужноземельних металів лише дещо зменшився. Імовірно лужні метали та частково лужноземельні були видалені з олії у вигляді мила (екстраговані водою в процесі водного гідратування).

Таким чином навіть після ретельного проведення водного гідратування в олії

залишаються солі фосфатидної кислоти, фосфатидна кислота та частково фосфатиділетаноламін. Залишається питання – чи можуть ці групи фосфоліпідів під впливом реакцій гідролізу та інших вилучатися з олій при внесенні лише води? Так в [184] проаналізовано, що при зберіганні олії тривалий час утворюється осад фосфоліпідів при вмісті фосфору в олії більше 50 мг/кг, тобто можливо, що кількість фосфоліпідів здатна зменшитися більше за теоретичні уявлення в результаті процесів гідролізу. Також існує точка зору, що всі групи фосфоліпідів є гідрофільними, але гідратуються за різний час, тобто процес гідратування є кінетично контрольованим [183]. Прояснення цього питання становить цікаву наукову задачу.

При певних умовах це питання можна вважати також і практичною задачею – чи можна лише водним гідратуванням вивести більшу частину фосфоліпідів і який остаточний вміст фосфоліпідів при цьому можна отримати? Тобто чи можна при загрузці в танкер в Україні негідратованої олії отримати при розгрузці танкеру, наприклад, в Індії, гідратовану олію з низьким остаточним вмістом фосфоліпідів?

Для відповіді на запитання – до якого результату може привести водне гідратування – необхідно використати надлишок води (наприклад, 5 % є надлишком порівняно з 0,5 %-вим вмістом фосфоліпідів у соняшниковій пресовій олії) та проводити гідратування досить тривалий час. Кінетика процесу наведена на рис. 3.1.

Для встановлення залишкового вмісту фосфоліпідів для цього дослідження користувались спектрофотометричним методом.

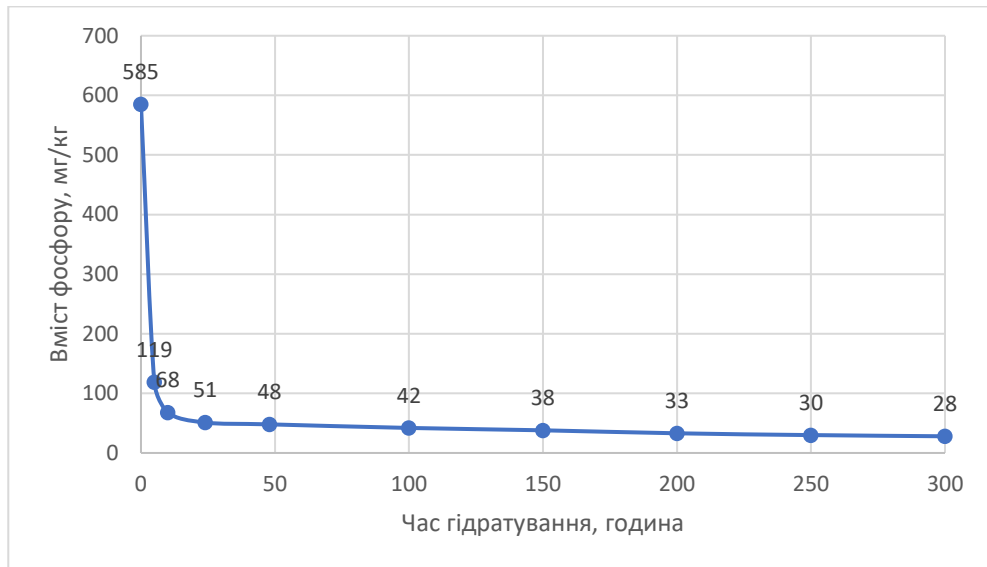


Рисунок 3.1 – Водне гідратування сон. олії при 60 °С, 5 % води, 300 годин

Через 300 годин гідратування вміст фосфоліпідів у зразку соняшникової олії знизився до 28 мг/кг, що є суттєво меншим значенням за результати водного гідратування, одержані в лабораторних умовах (тобто практично в оптимальних). Водне гідратування залишає в олії приблизно від 80 до 200 мг/кг фосфору, залежно від якості та кількості негідратованих фосфоліпідів [185]. Наприклад, кукурудзяна олії, яка спочатку має вміст фосфору 951,0 мг/кг після водного гідратування містить 67 мг/кг в дослідженні [86]. В дослідженні [187] здійснювали водне гідратування ріпакової олії та отримали зменшення вмісту фосфору з 690 мг/кг до 61 мг/кг.

Таке низьке значення остаточного фосфору свідчить про виведення частини НГФ: вміст металів в соняшниковій олії – 60 – 200 мг/кг, 15 – 20 % фосфоліпідів соняшникової олії відносяться до НГФ. Тобто виявляється, що сама назва групи фосфоліпідів – ті, що не гідратуються, є неточною. Такий низький остаточний вміст фосфоліпідів в олії після тривалого контакту з водою можна пояснити лише частковим гідролізом фосфоліпідів, що не гідратуються та гідрофільністю продуктів цієї реакції. Глибину гідролізу було вирішено дослідити за підвищення вмісту жирних кислот в соняшниковій олій. Графік відповідної кінетики на рис. 3.2.

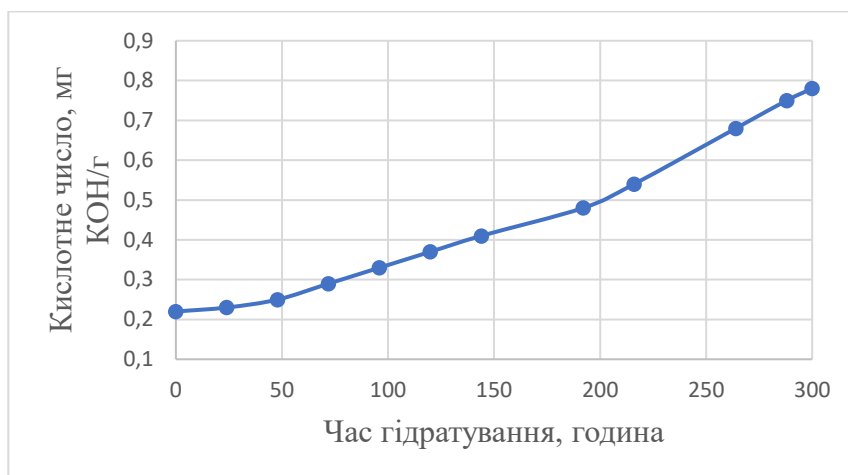


Рисунок 3.2 – Кінетика зміни кислотного числа соняшникової олії в ході тривалого гідратування

Кислотне число соняшникової олії за 300 годин гідратування збільшилось з 0,22 до 0,78 мг КОН/г, тобто змінилось у 3,5 рази.

Звісно результати даного експерименту не можна пропонувати як метод одержання олії з низьким остаточним фосфором, не дивлячись на простоту та низьку вартість процесу. Однак негативний вплив гідролізу на значення КЧ, інші процеси (окисні, деструктивні щодо інших за тригліцероли компонентів олій тощо) роблять такий цікавий технологічний підхід (фактично нічого не треба робити, лише залишити в олії воду) незастосовуваним з огляду на сучасні вимоги до безпеки продуктів харчування.

3.3 Дослідження гідратування з використанням високомолекулярних харчових сполук

Відомо, що фосфоліпіди та білки утворюють всі без виключення кліткові мембрани за рахунок наявності гідрофільних та гідрофобних груп в молекулах фосфоліпідів. На тих саме особливостях будови фосфоліпідів заснований популярний зараз напрям – конструювання ліпосомальних систем на основі фосфоліпідів для трансферу ліків [188]. Тобто при введенні в олію водних суспензій білків вони будуть утворювати з фосфоліпідами зв'язки на поверхні крапельок води [189], що підвищить ефективність процесу гідратування.

Водне гідратування проводили з метою одержання порівняльних значень. Як

доступне джерело білків тощо використовували борошно пшеничне та подрібнене горохове. Горох є найбільш дешевою бобовою культурою в нашій країні (вартість подібна до вартості пшеничного борошна). Колоїдний розчин крохмалю використовували з метою встановлення, чи впливає крохмаль, вміст якого є високим в злакових культурах на виведення фосфоліпідів. Синтетичний полімер – полівініловий спирт (відомий також як PVA, загальна формула $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$). Звісно, не пропонується технологія очищення харчової олії за участю синтетичного полімеру. Але доцільно одержати порівняльні дані ефективності гідратування з різними типами високомолекулярних сполук.

Результати гідратування з водними розчинами високомолекулярних сполук наведено у табл. 3.3, методика – у розділі 2.4.3. вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії до гідратування – 0,69 % у перерахунку на стеаролеолецитин.

Таблиця 3.3 – Результати гідратування з високомолекулярними сполуками

Склад гідратувального агенту по відношенню до олії	Кількість фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеаролеолецитин	Вологість гідратованої олії, %
Вода (2%)	0,095 ± 0,0065	0,070
Борошно пшеничне (0,5%), вода (2%)	0,038 ± 0,0048	0,046
Борошно горохове (0,5%), вода (2%)	0,040 ± 0,0041	0,044
Крохмаль (0,5%), вода (2%)	0,057 ± 0,0050	0,066
Полівініловий спирт (0,5%), вода (2%)	0,036 ± 0,0039	0,050

Ефективність гідратування з високомолекулярними сполуками є високою. Дещо вища ефективність гідратування з пшеничним борошном порівняно з гороховим борошном (табл. 3.3), імовірно, пов'язана з меншим діаметром часток пшеничного борошна – приблизно половина має розміри менше 40—50 мкм, а інші - від 45-50 до 190 мкм, тоді як горохове борошно одержувалось подрібненням та пропусканням через сито з діаметром 0,1 мм.

Однак введення 0,5 % таких речовин призводить до втрат самого борошна та нейтральної олії, яка також вилучається з гідратуючими агентами. Тому було вирішено зменшити кількість високомолекулярних сполук в гідратаційному агенті в 5 разів (табл. 3.4) та додатково застосувати лимонну кислоту. Лимонна кислота знижує рН гідратуючого агенту, що призводить до виведення більших кількостей фосфатиділетаноламіну. Також логарифми констант стійкості лимонної кислоти з іонами заліза, кальцію, магнію вище ніж ті ж логарифми металів з фосфатидною кислотою. Тобто наявність лимонної кислоти призведе до виведення значної частини НГФ.

Таблиця 3.4 – Результати гідратування з високомолекулярними сполуками та лимонною кислотою

Склад гідратуючого агенту по відношенню до олії	Кількість фосфоровмісних речовин, % у перер. на стеароолеолецитин	Склад гідратуючого агенту по відношенню до олії	Кількість фосфоровмісних речовин, % у перер. на стеароолеолецитин
Вода (2%)	0,095 ± 0,0065		
Борошно пшеничне (0,1%), вода (2%)	0,052 ± 0,0048	Борошно пшеничне (0,1%), лимонна кислота (0,06%), вода (2%)	0,040 ± 0,0035
Борошно горохове (0,1%), вода (2%)	0,058 ± 0,0060	Борошно горохове (0,1%), лимонна кислота (0,06%), вода (2%)	0,045 ± 0,0042
Крохмаль (0,1%), вода (2%)	0,1 ± 0,0088	Крохмаль (0,1%), лимонна кислота (0,06%), вода (2%)	0,075 ± 0,0065
Полівініловий спирт (0,1%), вода (2%)	0,048 ± 0,0057	Полівініловий спирт (0,1%), лимонна кислота (0,06%), вода (2%)	0,039 ± 0,0040

Згідно з даними табл. 3.4 результати використання як гідратаційного агенту сумішей харчових білковомістящих високомолекулярних речовин та лимонної кислоти відповідають умовам завдання – остаточному вмісту фосфоліпідів у

гідратованій олії менше 0,05 % у перерахунку на стеароолеолецитин. Зниження вмісту фосфоліпідів з 0,69 до 0,045 (борошно пшеничне + лимонна кислота) та до 0,040 (борошно горохове + лимонна кислота) є суттєвим результатом. Результати гідратування з крохмалем показують відсутність його впливу на вилучення фосфоліпідів у процесі гідратування, тобто гідратуючим агентом в борошні виступають білки.

Найбільш ефективним гідратаційним агентом серед досліджених виявився полівініловий спирт, що пов'язано з його емульгуючими властивостями. Не дивлячись на те, що Е 1203 дозволений для використання в харчовій промисловості як вологоутримувач, внаслідок його синтетичної природи і потенційної небезпеки для здоров'я людини, в наступних дослідженнях було вирішено зосередитися на гідратаційних агентах на основі борошна.

Введені високомолекулярні сполуки впливають і на інші показники якості олій (табл. 3.5). Слід відмітити позитивний вплив гідратування з гороховим борошном на всі досліджені показники.

Зменшення кислотного числа в результаті обробки олії гороховим борошном (на 31 %, з 0,8 до 0,55 мг КОН/г), пов'язане, імовірно, з тим, що борошно виступає як адсорбент, адсорбує вільні жирні кислоти, пігменти (зменшення колірного числа) тощо. Гороховий білок-мальтодекстрин має здатність захоплення речовин до 88% власної маси (1-10% концентрований) [190]. Борошно містить поверхнево-активні зони на своїй розгалуженій поверхні, частки з гідроксильними групами, які відіграють важливу роль у взаємодіях адсорбент – речовина, що адсорбується, як і вибілюючі землі – традиційні для олій адсорбційні агенти [191]. Суттєве зменшення пероксидного числа (на 58 % при застосуванні горохового борошна та лимонної кислоти – з 6,7 до 2,8 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг) пов'язане з тим, що первинні продукти окиснення – перокси каталітично руйнуються на поверхні борошна. Таким чином гідратування з борошном можна розглядати і як процес м'якого адсорбційного очищення.

Таблиця 3.5 – Якісні показники соняшникової олії до та після проведення гідратування

Назва показника	Якісні показники олії до гідратування	Якісні показники олії після водного гідратування	Якісні показники олії після г-ня з лимонною кислотою (0,06 %)	Якісні показники олії після гідрат. з гороховим борошном (0,1 %) та лим. к-ю (0,06 %)
Кислотне число, мг КОН/г	$0,8 \pm 0,30$	$0,8 \pm 0,22$	$0,91 \pm 0,31$	$0,55 \pm 0,15$
Пероксидне число, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	$6,7 \pm 0,26$	$4,5 \pm 0,18$	$4,1 \pm 0,16$	$2,8 \pm 0,16$
Масова частка фосфоров. речовин, % у перер.на стеароол.	$0,60 \pm 0,0290$	$0,095 \pm 0,0065$	$0,075 \pm 0,0065$	$0,045 \pm 0,0042$
Масова частка вологи та летучих речовин, %	$0,18 \pm 0,25$	$0,07 \pm 0,08$	$0,06 \pm 0,09$	$0,06 \pm 0,10$
Масова частка нежирових домішок, %	0,02	відсутність	відсутність	відсутність
Колірне число, мг йоду	18	15	15	13
Смак та запах	Притаманні олії соняшниковій без сторонніх запаху, присмаку та гіркоти			

Звісно важливим є також вплив такого нетрадиційного гідратаційного агенту на побічний продукт гідратування. Одержана в результаті гідратування з гороховим борошном фосфоліпідна емульсія характеризувалась показниками якості, які наведено в табл. 3.6. Всі показники одержаної фосфоліпідної емульсії знаходяться в рамках вимог ТУ.

Таблиця 3.6 – Якісні показники фосфоліпідної емульсії

Показник	За ТУ 9147-005-55514306-2003	Фосфоліпідна емульсія, одержана в результаті гідратування з гороховим борошном та лимонною кислотою
Кислотне число, мг КОН/г	$< 8,0$	$2,8 \pm 0,20$
Масова частка вологи та летучих речовин, %	$< 70,0$	$62,5 \pm 0,15$
Масова доля нейтрального жиру, %	> 12	$14,5 \pm 0,36$
Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	$> 6,0$	$22,0 \pm 0,85$
Масова доля нежирових домішок, %	$\leq 1,5$	$0,66 \pm 0,40$

3.4. Дослідження ефективності гідратування при застосуванні солей

З метою одночасного досягнення двох задач – одержання гідратованої олії з низьким остаточним фосфором та фосфатидного концентрату зменшеної в'язкості була здійснена серія дослідів з солями як гідратаційними агентами.

3.4.1 Гідратування з ацетатом кальцію

Для дослідження ефективності ацетату кальцію проводили порівняльне гідратування – водне, гідратування в присутності ацетату кальцію та з використанням поширеного у промисловості гідратаційного агенту – «Фосфолісорбу». Результати наведено у табл. 3.7. Методика досліджень наведена у п. 2.4.1.

Таблиця 3.7 – Результати порівняльного гідратування

Зразок	Кіл. введ. води, %	Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеар-тин	Масова частка вологи та летких речовин, %
Водне гідратування	1	$0,210 \pm 0,035$	0,28
З фосфолісорбом (0,02 %)	1	$0,082 \pm 0,0057$	0,25
З ацетатом кальцію (0,1 %)	1	$0,035 \pm 0,0030$	0,14
З ацетатом кальцію (0,01 %)	1	$0,042 \pm 0,0035$	0,12

Результати досліджень (табл. 3.7) показали суттєво більшу ефективність використання як гідратаційного агенту водного розчину ацетату кальцію порівняно з іншими гідратаційними агентами. Важливо зазначити, що навіть при використанні 0,01 % ацетату кальцію (звісно, дуже мала кількість гідратаційного агенту) остаточний вміст фосфоліпідів в гідратованій олій низький – 0,042 %.

Цікавим також є питання про раціональну кількість води, яка використовується як складова частина гідратаційного агенту. Рекомендації, відомі з наукових досліджень та норми, що застосовуються в промисловості досить різні (як правило від 1 до 2,5 % води для соняшникової олії). Не дивлячись на те, що вода практично нічого не коштує, витрати на її випаровування на стадії сушіння фосфоліпідної емульсії є суттєвими. Результати досліджень по впливу кількості води на ефективність гідратування наведено на рис. 3.3.

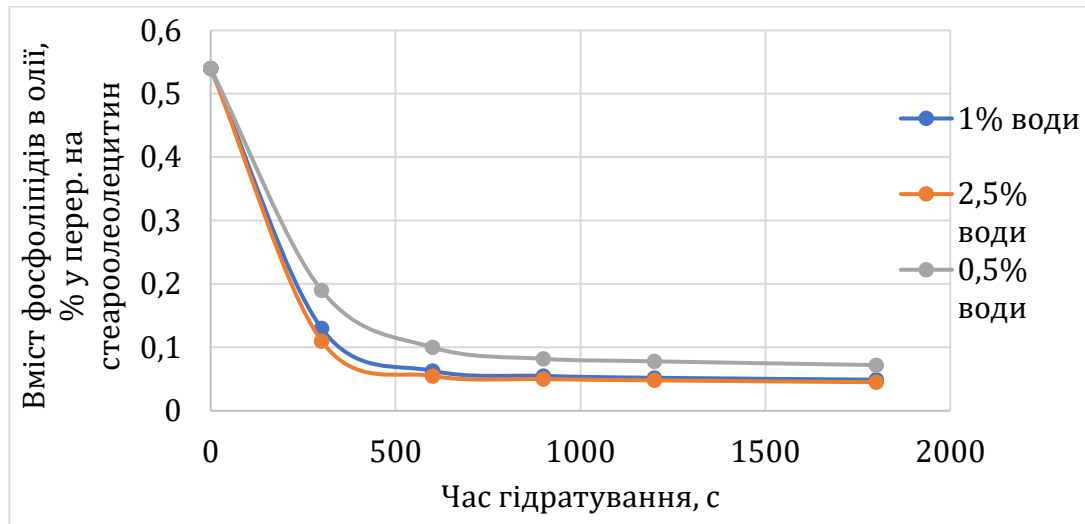


Рисунок 3.3 – Кінетика гідратування при концентрації ацетату кальцію 0,005 % та 0,5; 1,0; 2,5 % води

Графіки кінетики гідратування з 2,5 та 1 % води дуже схожі, можна зробити висновок, що підвищення вмісту води до значення більше ніж 1 % в умовах використання ацетату кальцію практично не призводить до зменшення остаточного вмісту фосфоліпідів в гідратованій олії. Слід зазначити, що такий результат є також наслідком ефективного змішування фаз олія-вода. Тобто за час гідратування всі фосфоліпіди, що здатні вилучитися з олії при контактуванні з системою вода-ацетат кальцію, отримали таку можливість. Таку ступінь змішування легко створити в лабораторних умовах (через маленькі обсяги зразків), в промисловості слід ретельно підбирати умови змішування фаз.

Результати досліджень (рис. 3.3) показують наявність перегіну кривих кінетики виведення фосфоліпідів в процесі гідратування при тривалості процесу приблизно 8 хв. Тобто таку тривалість слід вважати раціональною. Однак з огляду на мету гідратування – максимально повне виведення фосфоліпідів, тривалість гідратування можна збільшувати.

Такі параметри, як кількість гідратуючих агентів, тривалість процесу, його температура взаємопов'язані, тому було вирішено для подальшого дослідження використати методи планування експерименту. Матриця планування повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^k наведена в табл. 3.8.

Факторами, що вагомо впливають на ефективність гідратування, згідно з проведеними експериментами є кількість гідратаційного агенту, кількість води та тривалість проведення гідратування. Інші фактори – температура гідратування, інтенсивність перемішування було вирішено залишити незмінними (побажання виробників олії).

Таблиця 3.8 – Матриця планування експерименту з гідратування соняшникової олії в присутності ацетату кальцію

№	Концентрація ацетату кальцію, %, X_1		Тривалість гідратування, хв. X_2		Кількість води, % X_3		Вміст фосфоліпідів в гідратованій олії, % у пер. на стеароолеолецитин (дослідження повторене двічі)	
	умов	%	умов	хвилин	умов	%		
1	+1	0.01	+1	30	+1	2.5	0,032	0,033
2	+1	0.01	+1	30	-1	1	0,039	0,039
3	+1	0.01	-1	10	+1	2.5	0,042	0,042
4	-1	0.005	+1	30	+1	2.5	0,050	0,049
5	-1	0.005	-1	10	+1	2.5	0,060	0,059
6	-1	0.005	+1	30	-1	1	0,050	0,048
7	+1	0.01	-1	10	-1	1	0,041	0,042
8	-1	0.005	-1	10	-1	1	0,062	0,063
9	0	0.0075	0	20	0	1.75	0,056	0,056
10	0	0.0075	0	20	0	1.75	0,057	0,055

В результаті обробки даних факторного експерименту за було одержане рівняння регресії, що описує вплив кількості гідратаційних агентів та тривалості гідратування на остаточний вміст фосфоліпідів в олії:

$$Y = 0,0874 - 4,02 * X_1 - 0,000773 * X_2 + 0,0015 * X_3 + 0,0575 * X_1 * X_2 - 0,233 * X_1 * X_3 - 0,0000583 * X_2 * X_3 \quad (3.1)$$

Квадрат коефіцієнту кореляції рівняння дорівнює $R^2 = 0,893$.

Таке високе значення квадрату коефіцієнту кореляції вказує на ступінь лінійної залежності між значеннями, одержаними в результаті досліджень та одержаними в результаті розрахунків, тобто на те, що формула якісно дозволяє встановити значення Y через X .

Математичне моделювання було проведене з використанням мови програмування Python і бібліотек Sklearn для визначення рівняння регресії та Scipy для оптимізації.

У відповідності з методом Нелдера-Міда був знайдений мінімум функції одержаного поліному в дослідженому діапазоні. Мінімум досягається у точці:

$$X_1 = 0,01; X_2 = 30; X_3 = 2,5. \text{ При цьому } Y = 0,034.$$

При цьому значущість другого параметру є мінімальною.

Другий член рівняння є залежним від першого та третього. При підвищенні кількості ацетату кальцію та води необхідно зменшити тривалість гідратування. Так, наприклад, в результаті експерименту з екстраполяції X_1 до значення 0,02, а X_3 до 3, оптимум досягається при мінімальному значенні $X_2 = 10$.

Для визначення впливу окремих факторів та їх паросполучень був проведений аналіз чутливості. По кожному з факторів обраний шаг зміни значення фактору та знайдене значення функції при зміні змінної на цей шаг. При зменшенні значення з X_1 0,01 до 0,009 відгук змінюється на значення 0,0029 (% у перер. на стеароолеолецитин). При зменшенні значення з X_2 від 30 до 25 різниця у значенні відгуку склала 0,0017. При зменшенні значення з X_3 з 2,5 до 2,3 відгук змінюється на значення 0,0005. Тобто найменше на результат впливає фактор кількості води (що відповідає даним рис. 3.3), а найбільше – концентрація ацетату кальцію.

З точки зору економії ресурсів на стадії гідратування та з урахуванням незначного впливу факторів X_3 та X_2 можна рекомендувати наступні раціональні параметри гідратування з ацетатом кальцію: кількість ацетату кальцію – 0,01 %; тривалість гідратування – 20 хв; кількість води – 1 %. Значення відгуку в цій точці дорівнює 0,0413 % у перер. на стеароолеолецитин. Такий остаточний вміст фосфоліпідів в олії задовольняє задачі дослідження.

Проведена перевірка якості прогнозування за поліномом: проведені додаткові експерименти в точці $X_1 = 0,01; X_2 = 20; X_3 = 1,5$. Одержаний вміст фосфоліпідів у олії дорівнював 0,038 %. Розрахункове значення відгуку в цій точці згідно з поліномом 3.1 дорівнює 0,040. Різниця між одержаними експериментально значеннями та розрахованими за поліномом становила 0,002 %, що є нижчим за похибку методу визначення вмісту фосфоліпідів значенням.

Для доведення можливості застосування нового гідратуючого агенту також необхідно встановити його вплив на якісні показники олії. Результати наведені у табл. 3.9 свідчать про ефективність ацетату кальцію як гідратуючого агенту та його позитивний вплив на якісні показники соняшникової олії.

Всі якісні показники гідратованої соняшникової олії знаходяться в межах вимог НД. Це очікуваний результат з огляду на нетрадиційно низькі концентрації гідратаційного агенту, що були застосовані. Необхідно відмітити, що ефективні концентрації ацетату кальцію є на порядок нижчими за розповсюджені сьогодні інші хімічні гідратаційні агенти – фосфору, лимонну, інші кислоти тощо.

Таблиця 3.9 – Якісні показники соняшникової олії до та після проведення гідратування з ацетатом кальцію

Назва показника	Якісні показники олії до гідратування	Якісні показники олії після гідратування (1 % води, 10 хв.)	Якісні показники олії після гідратування (1 % води, 0,01 % ацетату кальцію, 10 хв)
Кислотне число, мг КОН/г	$1,4 \pm 0,10$	$1,3 \pm 0,08$	$1,5 \pm 0,08$
Пероксидне число, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	$3,5 \pm 0,28$	$3,6 \pm 0,30$	$3,2 \pm 0,25$
Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	$0,54 \pm 0,0042$	$0,21 \pm 0,0058$	$0,04 \pm 0,0005$
Масова частка вологи та летучих речовин, %	$0,15 \pm 0,10$	$0,28 \pm 0,07$	$0,12 \pm 0,06$
Масова частка нежирових домішок, %	$0,02 \pm 0,15$	Відсутність	Відсутність
Колірне число, мг йоду	16	15	14
Смак та запах	Притаманні олії соняшниковій без стороннього запаху, присмаку та гіркоти		

На спосіб гідратування з використанням ацетату кальцію з огляду на його високу ефективність одержано охоронний документ [192].

Також необхідно дослідити, як впливає присутність ацетату кальцію на якісні показники фосфатидного концентрату. Результати досліджень соняшникового фосфатидного концентрату, одержаного після сушіння фосфоліпідної емульсії зведено до табл. 3.10 (методика – п. 2.4.4).

Всі якісні показники відповідають вимогам НД. Однак кількість ацетату кальцію, що використовувалась для гідратації та, відповідно, потрапила до лецитину мала (0,01 %) та її недостатньо для ефективного зниження в'язкості лецитину. Тому необхідно дослідити зміну в'язкості лецитину під впливом більших концентрацій ацетату кальцію.

Таблиця 3.10 – Якісні показники фосфатидного концентрату, одержаного в результаті гідратування в присутності ацетату кальцію (0,01 %)

Назва показника	Одержаний соняшниковий фосфатидний концентрат	Вимоги СОУ 15.4-37-212:2004 "Концентрати фосфатидні. Технічні умови"
Масова доля речовин, нерозчинних в ацетоні, %	61,2	≥ 60
Масова частка води, %	0,13	< 1.0
Кислотне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, мг КОН/г	2,3	< 35
Пероксидне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, ммоль $^{1/2}$ О/кг	3,5	≤ 10
Масова частка речовин, нерозчинних в етиловому ефірі, %	0,6	≤ 1.5
Вязкість при 25 °С, Па·с	9	≤ 12
Колірне число, мг йоду	5	≤ 8

Наважки ацетату кальцію додавали до фосфоліпідної емульсії соняшnikової олії та висушували її згідно з зазначеною методикою (п.2.4.4). Результати зміни в'язкості зображені на рис. 3.4.

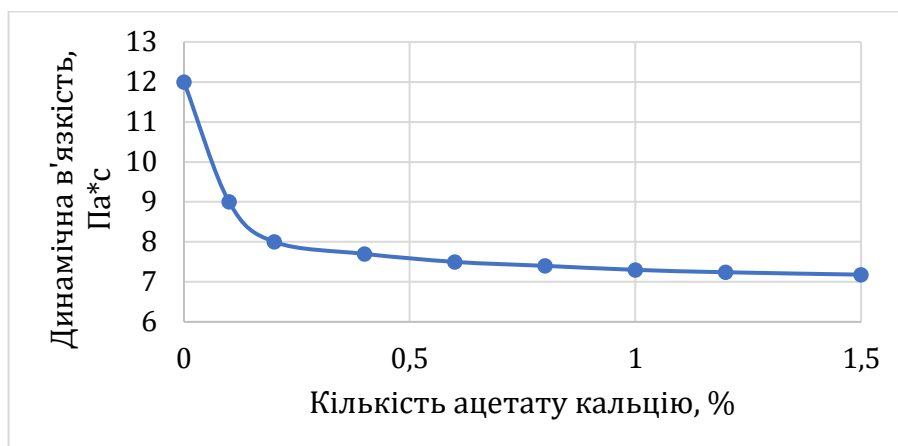


Рисунок 3.4 – Вплив ацетату кальцію на динамічну в'язкість соняшникового лецитину

Як видно з рис. 3.4 концентрації ацетату кальцію у 0,2 % достатньо для суттєвого зменшення в'язкості до значень, при яких лецитин не утворює пластичної консистенції (8 Па*с). Подальше зниження в'язкості при збільшенні вмісту ацетату кальцію також відбувається і стає більш повільним при вмісті $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ у лецитині більшим за 1 %.

3.4.2. Підвищення ефективності гідратування шляхом застосування хлориду натрію

Найбільш дешевою та безпечною сіллю є хлорид натрію. Відомі технології гідратування при застосуванні солі, однак її кількість в таких технологіях досить висока – від 0,5 до 2,5 % [193]. Поварена сіль характеризується нейтральним рН (близько 7), тому доцільно поєднувати застосування хлориду натрію зі стадією кислотного гідратування. Відомі технології двостадійного гідратування, коли на першій стадії вводять кислоти, на другій – інші гідратаційні агенти, у тому числі солі. Такий підхід є більш складним. Був досліджений варіант введення спочатку розчину кислот, через нетривалий проміжок часу (5 хв) без переривання гідратування – розчину солі. Результати порівняльного гідратування наведено у табл. 3.11. Початковий вміст фосфоліпідів у негідратованій олії – 0,65 % у перерахунку на стеароолеолецитин, волога – 0,059 %, кислотне число – 0,88 мг КОН/г.

Таблиця 3.11 – Результати порівняльного гідратування соняшникової олії

Склад гідратаційного агенту по відношенню до олії	Кількість фосфоровмісних речовин в гідратованій олії, % у перер.на стеароол.	Волога, %	Кислотне число олії після гідратування, мгКОН/г
Вода (2%)	$0,078 \pm 0,0053$	0,095	$0,60 \pm 0,11$
Лимонна к-та (0,06%), вода (1%)	$0,057 \pm 0,0042$	0,092	$0,60 \pm 0,15$
Лимонна к-та (0,06%), вода (2%)	$0,053 \pm 0,0038$	0,091	$0,59 \pm 0,09$
Лимонна к-та (0,06%), NaCl (0,03%), вода (1%)	$0,038 \pm 0,0036$	0,055	$0,59 \pm 0,18$
Лимонна к-та (0,06%), NaCl (0,03%), вода (2%)	$0,035 \pm 0,0030$	0,052	$0,58 \pm 0,10$

В результаті гідратування з лимонною кислотою вміст фосфоліпідів знизився приблизно на 91,5 %. При використанні комплексного гідратаційного агенту з лимонної кислоти та хлориду натрію вилучається 94 % фосфоліпідів. Такий результат доводить ефективність застосування розчину солі на стадії гідратування. Такий низький остаточний вміст фосфоліпідів свідчить і про виведення частини НГФ (приблизно 15 – 20 % фосфоліпідів соняшникової олії відносяться до групи НГФ). Одержання олій з ще більш низьким остаточним вмістом фосфоліпідів (менше 0,04 %) не входить у задачі, що стоять перед підприємствами вітчизняної олійножирової промисловості. Таким чином, поєднання таких дешевих, безпечних речовин як лимонна кислота та хлорид натрію навіть у невеликих кількостях показує чудовий результат, порівняний по ефективності з ферментним гідратуванням, але з суттєво меншою собівартістю та складністю процесу.

3.4.3. Гідратування з сульфатом та хлоридом амонію

З огляду на доцільність використання солей в технології гідратування слід розглянути і інші речовини, які, на відміну від хлориду натрію, не будуть підвищувати показник якості лецитину – «кількість механічних домішок». Кристали

хлориду натрію є великими та залишаються на фільтрах при визначенні нерозчинних в етиловому ефірі речовин, таким чином погіршується один з основних якісних показників лецитину.

Амонійні сполуки здатні взаємодіяти з фосфатидною кислотою. Сульфат та хлорид амонію – амонійні солі відповідно сірчаної та хлорноватистої кислот, є неорганічними сполуками з дуже низькою токсичністю [193], низькою вартістю та застосовуються переважно як добрива. В харчовій промисловості сульфат амонію у вигляді харчової добавки Е 517 застосовується як замітник солі, емульгатор, стабілізатор, поліпшувач якості борошна і хлібоборошняних виробів. Вважається повністю безпечною добавкою, кількість застосування як замітника солі не обмежена. Сульфат амонію дисоціює з виділенням сульфатної кислоти та гідроксиду амонію.

Хлорид амонію Е 510 [193], застосовується як поліпшувач борошна і хлібоборошняних виробів. Також характеризується дуже низькою токсичністю.

Сульфат та хлорид амонію в водному розчині дисоціюють. Можна зробити припущення, що сульфат та хлорид амонію можуть виявитися високоефективними гідратаційними агентами в результаті взаємодії амонійних сполук з фосфоліпідами і появи сильних кислот при дисоціації цих речовин у водному розчині. Для перевірки цього припущення проводили ряд експериментів з гідратування нерафінованої соняшникової олії при застосуванні різних концентрацій сульфату та хлориду амонію (рис. 3.5). Попередні результати дали змогу скоротити вміст цих гідратаційних агентів до значень $< 0,1 \%$ та досліджувати цей діапазон. Кількість води – 1% . Дані рис. 3.5 доводять високу ефективність хлориду амонію як гідратаційного агенту. Ефективність від введення додаткових кількостей хлориду амонію падає експотенціально, при концентраціях від $0,04 \%$ хлориду амонію подальше зниження вмісту фосфоліпідів є незначним і таку концентрацію гідратаційного агенту слід вважати раціональною. Досліджений інтервал залежності ефективності гідратування від кількості хлориду амонію описується рівнянням $y = 0,0074x^{-0,608}$. Ефективність сульфату амонію як гідратуючого агенту для

соняшникової олії є дуже схожою з даними, одержаними для хлориду амонію. Одержана залежність описується рівнянням $y = 0,0106x^{-0,492}$. Рациональна концентрація у 0,06 % по відношенню до олії відповідає зниженню вмісту фосфоліпідів у соняшниковій олії на 94 %. Результати впливу сульфату та хлориду амонію на якісні показники гідратованої олії наведено у табл. 3.12

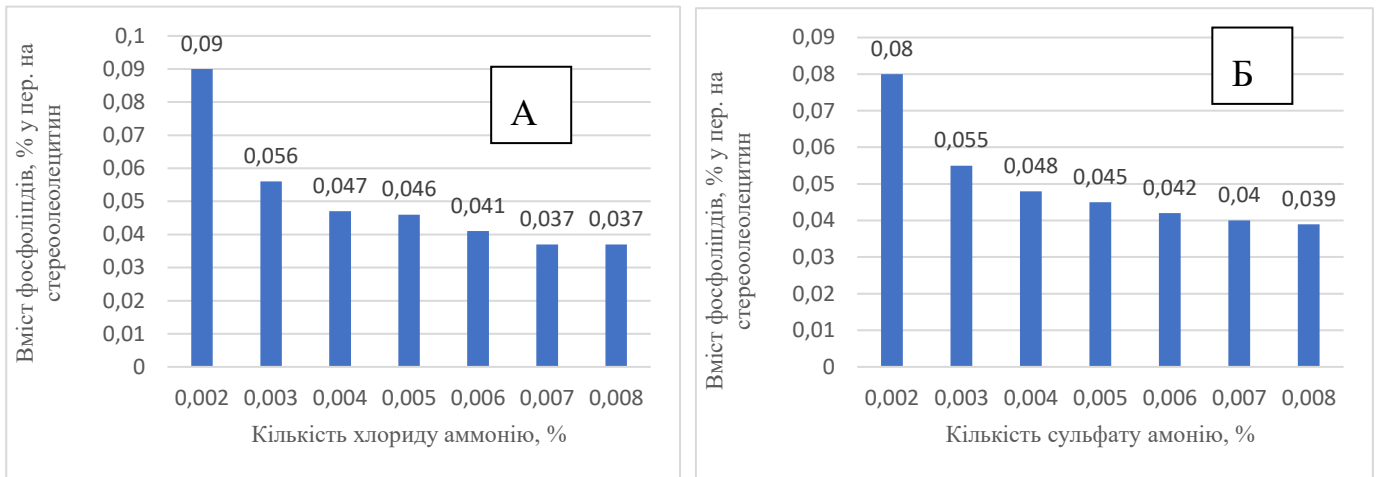


Рисунок 3.5 – Вплив кількості хлориду амонію (А) та сульфату амонію (Б) як гідратуючого агента на остаточний вміст фосфоліпідів у соняшниковій гідратованій олії

Всі показники якості знаходяться в межах вимог до гідратованої соняшnikової олії. Вплив сульфату та хлориду амонію на фосфатидний концентрат помітний при їх більших кількостях, він буде розглянутий у главі 4.

Таблиця 3.12 – Результати порівняльного гідратування соняшникової олії з хлоридом або сульфатом амонію

Показник якості	Соняшников а олія до гідратування	Після гідратування з 0,04 % хлориду амонію	Після гідратування з 0,06 % сульфату амонію
Кислотне число олії після гідратування, мгКОН/г	1,2 ± 0,15	0,095 ± 0,09	1,0 ± 0,08
Кількість фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	0,65 ± 0,046	0,047 ± 0,0058	0,042 ± 0,0039
Пероксидне число, ммоль ^{1/2} O/кг	2,8 ± 0,28	2,4 ± 0,27	2,5 ± 0,19

3.5. Вплив способу гідратування на утворення 3-MCPDE та GE

На сьогоднішній день накопичена досить велика кількість наукових досліджень, які встановлюють причини утворення підвищених кількостей 3-MCPDE та GE в процесі дезодорування рослинних жирів (розділ 1.3.1.5). В тому числі в зазначеному розділі наведені дослідження, які показують пряму кореляцію між проведенням кислотного гідратування та утворенням більших кількостей 3-MCPDE та GE. Однак вказані дослідження проводились на пальмовій олії. Необхідно дослідити вплив водного та кислотного гідратування на вміст MCPDE та GE в дезодорованій соняшниковій олії та встановити раціональність заміни кислотного гідратування на інші види, якщо дійсно його вплив на утворення цих ефірів є помітним.

У зразках соняшникової олії пресової нерафінованої проводили лабораторне гідратування з фосфорною та лимонними кислотами та просте водне гідратування (п. 2.4.1). Далі проводили лабораторне дезодорування (методика у п.2.5.1) при температурі 240 °C впродовж 2 годин. Далі методом газорідинної хроматографії (ISO 18363-1:2015 (модифікований)) встановлювався вміст 3-MCPDE та GE в зразках соняшникової олії. Результати наведені у табл. 3.13. Вони виявили внесок зниження рН під час гідратування на утворення підвищених кількостей ефірів 3-MCPD та

гліцидолу при дезодоруванні соняшникової олії. Вплив лимонної кислоти більш помітний, що пояснюється внесенням більшої кількості іонів H^+ (кількість фосфорної кислоти при гідратуванні – 0,1 %, лимонної – 0,2 %). Такі кількості в дослідженні обрані як традиційні в промисловому застосуванні цих гідратаційних агентів.

Таблиця 3.13 – Вплив водного та кислотного гідратування на вміст 3-MCPDE та GE в дезодорованій соняшниковій олії

Зразок олії	Масова частка 3-монохлорпропандіолу, мкг/кг	Масова частка ефірів гліцидилових жирних кислот в перерахунку на гліцидол, мкг/кг
Олія після водного гідратування дезодорована	Менше 100	Менше 100
Олія після гідратування з фосфорною кислотою, дезодорована	470 ± 30	200 ± 30
Олія після гідратування лимонною кислотою, дезодорована	680 ± 30	310 ± 30

В цілому слід зазначити, що кислотне гідратування не приводить до перевищення максимально допустимих для соняшникової олії рівней – 1250 мкг/кг ефірів 3-MCPD та 1000 мкг/кг ефірів гліцидолу [62]. Тобто для соняшникової олії з точки зору утворення дозволених кількостей MCPDE та GE допустимим є застосування кислотного гідратування з найбільш розповсюдженими гідратаційними агентами цього процесу в їх звичних концентраціях.

Для одержання додаткових доказів щодо впливу кислотності олії на рівні утворення MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу до соняшникової рафінованої олії додавали сірчану кислоту в певних концентраціях (п. 2.5.2). З метою виключення впливу інших факторів утворення MCPD-E і GE перед проведенням лабораторного дезодорування встановлювався вміст пероксидів і альдегідів (табл. 3.14), який у всіх зразків був приблизно однаковим, тобто не впливав на порівняльні дані експерименту.

Згідно з даними табл. 3.14 вміст 3-MCPD-E у дезодорованій соняшниковій олії підвищується зі збільшенням кислотних груп, доданих перед дезодоруванням. Одержані дані підтверджують необхідність зниження кислотної обробки олій в процесі їх перероблення (кислотне гідратування, використання кислодно активованих вибілювальних земель). Однак не спостерігається кореляції між вмістом кислоти та кількістю гліцидилових ефірів. Таким чином наявність іонів H^+ кислот можна вважати попередниками 3-MCPD-ефірів, але не ефірів гліцидолу.

Таблиця 3.14 – Вплив кількості кислоти на утворення 3-MCPD-E і GE в соняшниковій олії в результаті дезодорування

№	Зразок олії	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	АЧ	Вміст 3- MCPD-E*, мкг/кг	Вміст GE**, мкг/кг
1	Дезодорована	1.06 ± 0.07	0.55 ± 0.21	560 ± 17	440 ± 20
6	Дезодорована з 0.01 mg H_2SO_4 /kg олії	$1,28 \pm 0.12$	0.50 ± 0.28	255 ± 89	540 ± 110
7	Дезодорована з 0.025 mg H_2SO_4 /kg олії	$1,45 \pm 0.15$	0.61 ± 0.31	690 ± 117	180 ± 36
8	Дезодорована з 0.059 mg H_2SO_4 /kg олії	$1,08 \pm 0.08$	0.65 ± 0.22	980 ± 17	220 ± 20
9	Дезодорована з 0.1 mg H_2SO_4 /kg олії	$1,35 \pm 0.11$	$0,60 \pm 0.18$	1450 ± 246	890 ± 117

*- масова частка суми 3-монохлорпропандіолу (3- MCPD) та ефірів жирних кислот 3- MCPD в перерахунку на 3- MCPD, мкг/кг

**- масова частка ефірів гліцидилових жирних кислот в перерахунку на гліцидол, мкг/кг

*** - використовувалась сульфатна кислота 0.1 N

ВИСНОВКИ ЗА РОЗДІЛОМ 3

Встановлений синергетичний ефект між лимонною та іншими харчовими кислотами щодо ефективності виведення фосфоліпідів з олії: остаточний вміст фосфоліпідів у соняшниковій після гідратування, (% у перерахунку на стеароолеолецитин): з 0,1 % лимонної кислоти – 0,048; з 0,1 % бурштинової – 0,045; з сумішшю 0,05% бурштинової та 0,05 % лимонної – 0,034; з 0,1 % аскорбінової –

0,053; з сумішшю 0,05 % лимонної та 0,05 % аскорбінової – 0,04.

Комбінація гідратувальних агентів – водних пшеничного або горохового борошна та лимонної кислоти знижують вміст фосфоліпідів до низьких остаточних значень – менше 0,05 % у перерахунку на стеароолеолецитин. Також очищення гідратуванням з пшеничним або гороховим борошном можна рекомендувати для олій зниженої якості, при цьому спостерігається поліпшення показників якості: ПЧ знижується на 58 % – з 6,7 до 2,8 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг, КЧ – на 31 %, з 0,8 до 0,55 мг КОН/г (горохове борошно 0,1 % та лимонна кислота 0,06 %).

Доведено можливість в процесі водного гідратування виведення частини фосфоліпідів, які не гідратуються і зниження остаточного вмісту фосфору в соняшниковій олії до 28 мкг/кг, що є нижчим за сучасні теоретичні уявлення.

Експериментально доведено, що ацетат кальцію одночасно є високоефективним гідратуючим агентом та речовиною, здатною ефективно знижувати в'язкість фосфатидних концентратів. Оптимальними умовами досягнення мінімального вмісту фосфоліпідів при його застосуванні, згідно з одержаним поліномом, є наступні: кількість ацетату кальцію – 0,01%; тривалість гідратування – 30 хв; кількість води – 2,5 %. При цьому вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії знижується з 0,54 до 0,034 %. Доведено зниження в'язкості соняшникових фосфатидних концентратів до значення, при якому вони не утворюють пластичної модифікації (12 Па*с) при застосуванні ацетату кальцію в кількості 0,2 %.

Доведена доцільність застосування сумішей повареної солі та лимонної кислоти як ефективних гідратуючих агентів. При застосуванні лимонної кислоти (0,06 % по відношенню до олії) та хлориду натрію (0,03 %) вилучається 94 % фосфоліпідів (вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії зменшується з 0,65 до 0,038 %), що є перспективним з огляду на безпечність, доступність, низьку вартість цих речовин. Також сіль покращує розділення фаз олія-фосфоліпідна емульсія, знижує в'язкість фосфоліпідної емульсії, що надалі полегшує процес її сушіння.

Показано, що сульфат та хлорид амонію є високоефективними гідратуючими агентами. При їх введенні в низьких концентраціях у 0,04 – 0,07 % остаточний вміст

фосфоліпідів у соняшниковій олії в результаті гідратування досягає значень $<0,05\%$. Також вони на відміну від кислот не впливають негативно на підвищення кислотності олії, лецитину та інші показники якості олій.

Досліджені гідратаційні агенти з урахуванням кількості їх введення за ефективністю (щодо низького остаточного вмісту фосфоліпідів в олії) можна розташувати в ряд (по зниженню ефективності): ацетат кальцію $>$ суміш лимонної та бурштинової кислот (1:1) $>$ фосфорна кислота $>$ хлорид амонію $>$ суміш хлориду натрію та лимонної кислоти (1:2) $>$ сульфат амонію $>$ суміш лимонної та аскорбінової кислот (1:1) $>$ бурштинова кислота $>$ лимонна кислота $>$ суміш лимонної та молочної кислот (1:1) $>$ борошно пшеничне $>$ аскорбінова кислота $>$ борошно горохове.

Проведення кислотного гідратування приводе до підвищення кількості 3-MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованій соняшниковій олії. Присутність кислот в процесі гідратування можна віднести до попередників утворення ефірів 3-MCPD та гліцидолу. Навпаки водне гідратування не призводить до збільшення вмісту цих естерів в дезодорованій соняшниковій олії (їхній вміст є меншим за 100 мкг/кг) та водне гідратування можна рекомендувати як один зі способів попередження утворення цих токсичних речовин в процесі дезодорування. Однак використання кислотного гідратування в циклі очищення соняшникової олії не приводе до перевищення максимально допустимих для соняшникової олії рівнів 3-MCPDE та GE і тому застосування лимонної або фосфорної кислот в звичних кількостях (0,2 та 0,1 % відповідно) є безпечним.

Вміст 3-MCPD-ефірів у дезодорованій соняшниковій олії підвищується зі збільшенням кислотних груп, доданих перед дезодоруванням: з 255 мкг/кг 3-MCPDE при додаванні 0,01 mg H_2SO_4 /kg олії послідовно до 1450 мкг/кг 3-MCPDE при додаванні 0,1 mg H_2SO_4 /kg олії. Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю кислотних груп та кількістю GE, що утворюється в результаті дезодорування: при додаванні 0,01 mg H_2SO_4 /kg олії утворилось 540 мкг/кг GE; 0,06 mg H_2SO_4 /kg олії утворилось 220 мкг/кг GE; при додаванні 0,1 mg H_2SO_4 /kg олії утворилось 890 мкг/кг GE. Основні матеріали розділу опубліковані у [192, 195 – 199].

РОЗДІЛ 4

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ОДЕРЖАННЯ ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ ОЧИЩЕННЯ ЖИРІВ

Вилучення біологічно активних сполук з побічних продуктів перероблення рослинних жирів сьогодні стало надзвичайно важливою стратегією для валоризації харчових відходів та отримання додаткового прибутку. До найбільш цінних побічних продуктів перероблення рослинних жирів слід віднести фосфатидний концентрат та дезодораційний дистилат (ДД). З метою одержання вітчизняними підприємствами додаткового прибутку, скорочення кількості відходів, використання харчовою промисловістю якісних ПАР, антиоксидантів тощо жирової природи необхідно розробити ресурсозберігаючі технології одержання якісних продуктів фосфоліпідів та токоферолів.

4.1 Одержання фосфатидних концентратів, які відповідають світовим вимогам до лецитинів

У п. 1.4.1 були визначені основні «проблемні» показники соняшникових фосфатидних концентратів, які знижують їхню комерційну привабливість – висока в'язкість та наявність специфічних смаку та запаху.

4.1.1. Зниження в'язкості фосфатидних концентратів

Вирішено дослідити вплив на зниження в'язкості соняшникових фосфатидних концентратів інших ліпідів, які не впливають негативно на його склад і характеризуються суттєво меншою в'язкістю. До таких речовин відносяться олії з жирними кислотами довжиною ланцюга C_{12} - C_{16} , самі жирні кислоти, метилові або етилові ефіри жирних кислот. Доцільно встановити ефективні кількості цих речовин щодо зниження в'язкості соняшникового лецитину до значення, встановленого вимогами – 12 Па*с. Складність дослідження показнику «в'язкість» фосфатидних концентратів пов'язана з тим, що більшість лецитинів є рідкими відразу після

одержання, але схильні до пластифікації в процесі зберігання. В роботі було вирішено знизити в'язкість соняшникового лецитину зі вмістом фосфоліпідів 62,8 %. Розріджувачі додавали до фосфоліпідної емульсії та висушували її, намагаючись наблизитися до рівня вологи 0,7 % - при такій кількості води лецитин з максимальною вірогідністю пластифікується [200, 201]. Методики наведено у п. 2.6.1. Результати досліджень зі зниження в'язкості соняшникового лецитину (через 14 діб зберігання) при додаванні до нього соняшникової олії або жирних кислот або етилових ефірів наведено на рис. 4.1. Одержаний таким чином соняшниковий лецитин без додавання розріджувачів набув пластичної консистенції через 8 діб зберігання.

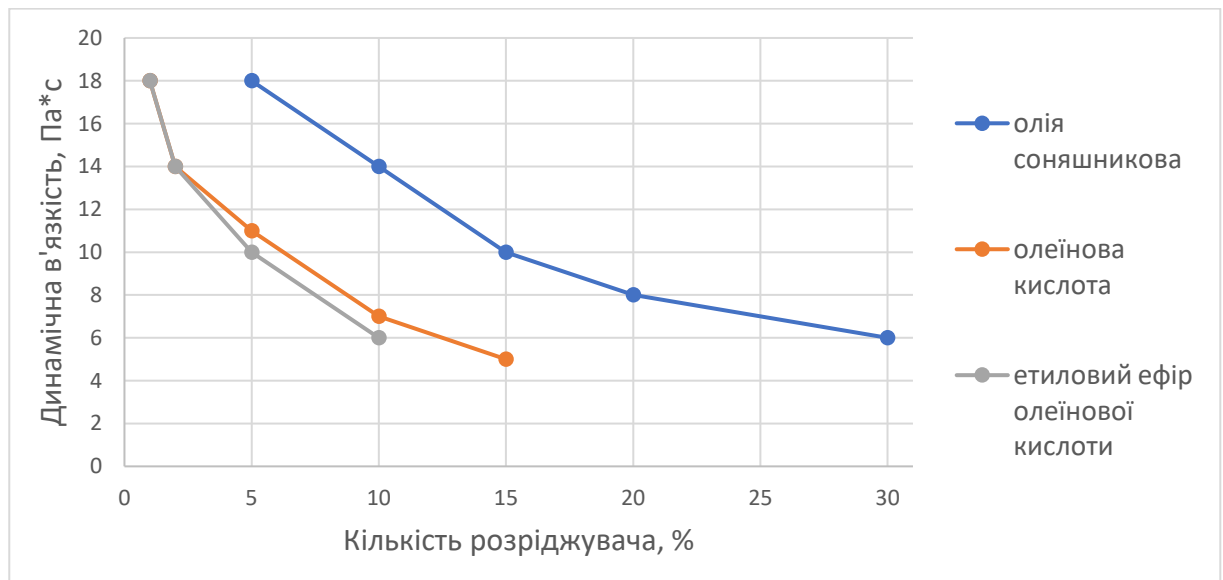


Рисунок 4.1 – Вплив на динамічну в'язкість соняшникового лецитину соняшникової олії, олеїнової кислоти, етилового ефіру олеїнової кислоти (при 25 °С)

Використання олії як речовини, що знижує в'язкість лецитину не можна рекомендувати до застосування у промисловості – ефект зниження в'язкості до необхідних за вимогами 12 Па*с відбувається при ≈ 13 % доданої олії, тобто при 44 % загального вмісту нейтральних жирів у лецитині. Кількість ацетононерозчинних речовин (власне фосфоліпідів), таким чином менше 60 %, що є неприпустимим при виробництві конкурентоспроможного натурального лецитину.

Жирні кислоти мають суттєву меншу в'язкість порівняно з лецитином і олією.

Застосування олеїнової кислоти в кількості 5 % відповідає зниженню в'язкості до встановлених НД 12 Па*с. Однак це супроводжується суттєвим підвищенням кислотного числа і зменшенням вмісту ацетононерозчинних речовин в фосфатидному концентраті – з 62,8 до 60,4 %, тобто практично граничного значення за вимогами по НД. Таким чином застосування олеїнової кислоти є прийнятним, але, вочевидь, не оптимальним варіантом.

До зниження в'язкості вмісту останнього показнику приводе і додавання етилових ефірів. Досягненню 12 Па*с для досліджуваного лецитину відповідає введення 4 % етилового ефіру олеїнової кислоти. Етилові ефіри виявились найбільш ефективними щодо зниження в'язкості лецитину, але це досить недешеві речовини, 4 % введеного ефіру знову ж таки занижує показник вмісту власне фосфоліпідів. Тому необхідно дослідити вплив інших розріджувачів, яких для досягнення мети достатньо вводити в суттєво менших кількостях. Іони тривалентних металів, такі як алюміній, також мають псевдозріджувальну дію; однак вони, як правило, збільшують кислотне число, тобто необхідно проводити нейтралізацію лецитину, після додавання лугу знову відбувається пластифікація лецитину [190]. Тому було вирішено досліджувати лише іони двовалентних металів, а саме лише похідні кальцію, як елементу, що є життєве необхідним для організму людини [202]. Результати досліджень наведено на рис. 4.2.

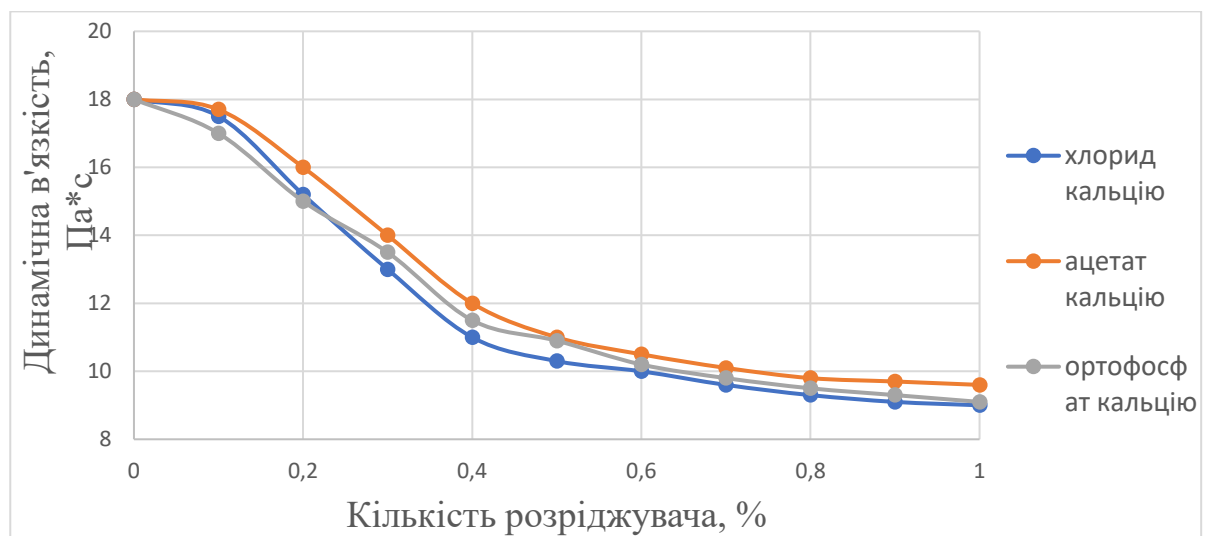


Рисунок 4.2 – Вплив на зниження в'язкості соняшникового лецитину солей двовалентних металів

Хлорид кальцію (Е 509) – найбільш поширений з розріджувачів лецитинів на світовому ринку. Визнаний високоефективним та безпечним [203]. Його присутності в кількості приблизно 0,35 % достатньо для зниження в'язкості соняшникового лецитину (пластифікується без додавання розріджувачів) до значення 12 Па*с.

Кальцій оцтовокислий або ацетат кальцію (загальна формула $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) зареєстрований як харчова добавка Е 263 (консервант, регулятор кислотності). Допустиме добове споживання не обмежене, що свідчить про безпечність цієї речовини. Ацетати є нормальними компонентами раціону людини і тварин, виробляються у шлунково-кишковому тракті. Вони повністю метаболізуються в організмі людини [204]. Ацетат кальцію застосовується в фармацевтиці для запобігання втраті кісткової маси і покращення мікроархітектури кістки [202]. При кількості $\leq 0,4$ % ацетату кальцію одержується стабільно рідкий соняшниковий лецитин (динамічна в'язкість дорівнює 12 Па*с через 14 діб зберігання).

Застосування ортофосфату кальцію ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) представляється доцільним для розрідження соняшникового лецитину. Він містить близько 40 % елементарного кальцію (який власне і знижує в'язкість лецитинів). Ортофосфат кальцію застосовується як харчова добавка Е341 (стабілізатор, регулятор кислотності, фіксатор забарвлення, розпушувач). В організмі людини кальцій існує переважно у вигляді фосфатів кальцію, кістки людини на 70 % складаються з фосфатів кальцію, тому він є корисним для організму людини [205]. У сукупності з низькою ціною ці корисні характеристики фосфату кальцію роблять його перспективним розріджувачем, ефективним щодо соняшникового фосфатидного концентрату в кількості $\leq 0,4$ % (рис. 4.2).

Далі було вирішено знизити в'язкість соняшникового лецитину з високим вмістом фосфоліпідів (65,5 %), який вже зберігався певний час та набув пластичної консистенції. Результати досліджень зі зниження в'язкості соняшникового лецитину (через 14 днів зберігання від дня додавання розріджувачів) наведено у табл. 4.1. А саме результати досліджень зі встановленими раціональними кількостями розріджувачів, які призводять до зниження в'язкості соняшникового лецитину до значення 12 Па*с (при 25 °С).

Таблиця 4.1 – Кількості розріджувачів, які призводять до зниження в'язкості пластифікованого соняшникового лецитину до значення 12 Па*с (при 25 °С)

Розріджувач	Кількість, % по відношенню до соняшникового лецитину
Соняшникова олія	25 ± 0.6
Олеїнова кислота	11 ± 0.5
Етиловий ефір олеїнової кислоти	10 ± 0.5
Хлорид кальцію	$0,7 \pm 0.08$
Ацетат кальцію	$0,8 \pm 0.11$
Ортофосфат кальцію	$0,8 \pm 0.09$
Фосфорна кислота концентрована	$2,0 \pm 0.3$

Концентрована фосфорна кислота в кількості 2 % є ефективним розріджувачем. Однак під її впливом відбувається потемніння лецитину (до значення близько 14 мг йоду) та різке збільшення кислотного числа (з 9,5 мг КОН до 20,3 мг КОН). Тому, на наш погляд, від застосування концентрованих кислот як розріджувачів слід відмовитися.

Ефект зниження в'язкості до необхідних за вимогами 12 Па*с відбувається при 25 % доданої соняшникової олії, тобто при 50 % загального вмісту нейтральних жирів у лецитині. Кількість ацетононерозчинних речовин (власне фосфоліпідів), таким чином менше 60 %, що є неприпустимим.

Для одержання рідкого соняшникового лецитину з пластифікованого достатньо приблизно по 11 та 10 % олеїнової кислоти або її ефіру відповідно. Це супроводжується зазначеними вище недоліками.

Іони кальцію знову ж таки виявились найбільш ефективними розріджувачами. Хлорид, ацетат, ортофосфат кальцію в кількостях $\leq 0,8$ % дають змогу одержати рідкий соняшниковий лецитин з в'язкістю ≤ 12 Па*с. Всі ці три розріджувача слід рекомендувати для застосування в промисловості.

З метою встановлення впливу найбільш ефективних розріджувачів на якісні показники соняшникового лецитину була визначена відповідність останнього вимогам діючого СОУ 15.4-37-212:2004 "Концентрати фосфатидні. Технічні умови"

(табл. 4.2). Соняшниковий лецитин одержували шляхом висушування фосфоліпідної емульсії, в яку був доданий ортофосфат кальцію в кількості 0,4 %.

Соняшниковий лецитин, одержаний висушуванням фосфоліпідної емульсії, який містив 0,4 % ортофосфату кальцію відповідає всім вимогам діючого стандарту.

Таблиця 4.2 – Якісні показники соняшникового фосфатидного концентрату зі вмістом ортофосфату кальцію 0,4 %

Назва показника	Одержаний соняшниковий лецитин	Вимоги СОУ 15.4-37-212:2004 "Концентрати фосфатидні. Технічні умови"
Масова доля речовин, нерозчинних в ацетоні, %	$62,8 \pm 0.09$	≥ 60
Масова частка води та летучих речовин, %	$0,73 \pm 0.05$	< 1.0
Кислотне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, мг КОН/г	$5,6 \pm 0.11$	< 35
Пероксидне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, ммоль ^{1/2} О/кг	$2,8 \pm 0.18$	≤ 10
Масова частка речовин, нерозчинних в етиловому ефірі, %	$0,6 \pm 0.10$	≤ 1.5
В'язкість при 25 °С, Па·с	10 ± 0.20	≤ 12
Колірне число, мг йоду	6 ± 0.50	≤ 8

Додавання до лецитину розріджувачів необхідно проводити перед стадією його сушіння також через позитивний вплив, що оказує зниження в'язкості лецитину також і на процес його висушування (відсутність нагару, більш світлий кінцевий колір тощо).

4.1.2 Дезодорування соняшникових фосфатидних концентратів

З огляду на різноманітність летких лецитину (п. 1.4.1, табл. 1.11) необхідно розробити метод, за яким будуть відділятися всі, або більша частина одоруючих від лецитину, при цьому не погіршуючи його якісні показники. Тому можна сформулювати задачі дослідження: запропонувати розчинник, здатний вилучати одоруючі речовини з лецитину; встановити раціональні умови цього процесу; дослідити якісні показники дезодорованого лецитину.

Особливістю етилового спирту є його висока селективність стосовно речовин, що надають ліпідам смак і запах (альдегідів, кетонів, вуглеводнів тощо). При обробці фосфатидного концентрату етиловим спиртом відбувається фракціювання на спиртонерозчинну фракцію (переважно містить фосфатидилхолін) і спиртонерозчинну фракцію (переважно містить фосфатидилінозитол, фосфатидну кислоту) [206]. В ході власних досліджень з фракціювання соняшникового лецитину був помічений ефект дезодорування спирторозчинної фракції. Такий результат потребує додаткових досліджень.

Соняшниковий фосфатидний концентрат оброблявся 5;10;20;30;40;50 % етилового спирту 96 %-го (методика у п. 2.6.2). Інтенсивність запаху оцінювалась за шкалою від 1 до 5, де 1 – мінімальне значення, 5 – інтенсивність запаху, характерна для свіжого соняшникового стандартного фосфатидного концентрату.

Зниження інтенсивності запаху та смаку соняшникового лецитину (спиртонерозчинна фракція) було помічене при 10-20 % спирту (по відношенню до лецитину), суттєве зменшення – при 30 % спирту. Ефект знеособлення смаку та запаху – від 40 % етилового спирту.

Смак та запах одержаного лецитину були нейтральними, основні сенсорні характеристики – карамельний, фруктовий (рис. 4.3). Розроблена методика визначення органолептичних характеристик лецитинів наведена у п. 2.6.3. Вилучення одоруючих з лецитину, імовірно, відбувається шляхом елімінування їх у суміші з етанолом під час одержання сухого лецитину.

Обробка етиловим спиртом в кількості 40 % суттєво впливає також на смак фосфатидного концентрату (стає нейтральним, втрачає характерні для соняшникового лецитину карамельно-горіхові ноти) та колір він є світлішим за стандартний лецитин. Якісні характеристики одержаного лецитину наведені у табл. 4.3. Обробка соняшникового лецитину 96 %-вим етиловим спиртом в кількості 40 % по відношенню до лецитину приводить до утворення спирторозчинної фракції (фосфатидилхолінової) в кількості 23 % та спиртонерозчинної (фосфатидилінозитолової) в кількості 77 %.

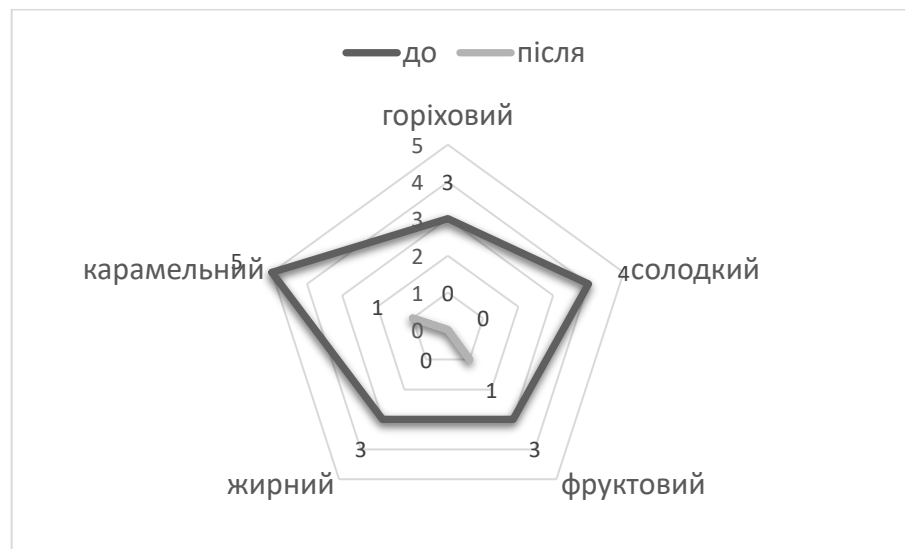


Рисунок 4.3 – Сенсорні характеристики соняшникового лецитину до та після обробки етиловим спиртом

Спиртонерозчинна фракція відповідає вимогам НД (всі показники за табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Якісні показники фракцій лецитину, одержаних в результаті обробки етиловим спиртом 96 %-вим

Назва показника	СОУ 15.4-37-212:2004 "Концентрат фосфатидні. ТУ"	Спиртонерозчинна фракція	Спирторозчинна фракція
Ацетоннерозчинні, %	≥ 60	$64,2 \pm 0,22$	$25,5 \pm 0,16$
Масова частка води та летучих речовин, %	$\leq 1,0$	$0,38 \pm 0,33$	$0,11 \pm 0,33$
Масова частка речовин, нерозчинних в етиловому ефірі, %	$\leq 1,5$	$0,30 \pm 0,39$	$0,30 \pm 0,45$
Кислотне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, мг КОН/г	≤ 10	$3,8 \pm 0,16$	$5,2 \pm 0,18$
Пероксидне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, ммоль $^{1/2}$ О/кг	≤ 10	$2,5 \pm 0,33$	$1,8 \pm 0,25$
Кольорне число, мг йоду, (1 %-й розчин в гексані)	≤ 8	4	6

Спирторозчинну фракцію необхідно підвергнути знежиренню для підвищення вмісту ацетоннерозчинних речовин. Проводили її обробки ацетоном при співвідношенні спирторозчинна фракція: ацетон як 1:1. В результаті вміст

фосфоліпідів у ній збільшився до 62,8 %.

Спирторозчинна фракція після випаровування етилового спирту також суттєво зменшила інтенсивність аромату. Однак не так істотно, порівняно зі спиртонерозчинною. Тим не менше інтенсивність запаху (2 за розробленою шкалою) спирторозчинної фракції не більше, ніж у соєвого лецитину. Якісні показники одержаного продукту відповідають вимогам щодо фракціонованих фосфоліпідних продуктів [116].

Цікавим також є ефект суттєвого зменшення колірного числа обох фракцій після обробки етиловим спиртом (табл. 4.3): до 4 мг йоду для спиртонерозчинної фракції та до 6 мг йоду для спирторозчинної фракції. Таким чином використання етанолу в технологіях лецитинів можна рекомендувати як спосіб часткового м'якого знебарвлення замість використання перексиду водню, що є загальновизнаним підходом і, звісно, негативно впливає на якість лецитинів.

Присутність води в етиловому спирті впливає на розчинення в ньому фосфоліпідів та супутніх сполук. З метою зменшення виходу спирторозчинної фракції соняшниковий лецитин оброблявся етиловим спиртом абсолютним 99,9 %-вим (в кількостях 5;10;20;30;40;50 % по відношенню до лецитину). Вплив на сенсорні характеристики лецитину такий же, як і у 96 %-го етилового спирту. Ефект дезодорування також спостерігався при 40 % абсолютного етанолу. Вихід спирторозчинної фракції порівняно з використанням етилового спирту 96%-го у тих же умовах значно зменшується – з 23 % до 13 % відповідно. Таким чином з метою зменшення фракціонування лецитину доцільно застосовувати 99,9 %-вий етиловий спирт. Фракційний склад одержаних лецитинів (попередньо знежирених) наведено у табл. 4.4, методика – у п. 2.6.4.

Спирторозчинна фракція відповідає вимогам щодо фракціонованих лецитинів по вмісту холіну (за вимогами НД – від 39 %) та інозиту (до 3 %). Фракція, збагачена фосфатидилхоліном, характеризується покращеними емульгуючими властивостями щодо емульсій олія-у-воді (o/w), які необхідні харчовій, фармацевтичній та косметичній промисловості. Такі продукти користуються широким попитом [119].

Таблиця 4.4 – Фракційний склад фосфоліпідних продуктів,
одержаних дезодоруванням соняшникового лецитину етиловим спиртом

Найменування фракції	Склад, %			
	Етиловий спирт-ректифікат		Етиловий спирт абсолютований	
	Спиртоне розчинна фракція	Спирторозчинна фракція	Спиртоне розчинна фракція	Спирторозчинна фракція
Фосфатидилхолін	10,5 ±9,3	40,3 ±12,5	12,8 ±9,5	43,6 ±13,2
Фосфатидилінозитол	14,6 ±10,2	9,8 ±9,9	14,0 ±8,6	7,7 ±5,3
Фосфатидилетаноламін	21,8 ±11,0	11,9 ±8,7	22,6 ±9,0	8,3 ±6,9
Фосфатидна кислота	8,9 ±8,8	8,8 ±9,0	8,5 ±6,8	7,1 ±8,5

Також були проведені дослідження з пошуку інших екстрагентів одоруючих речовин соняшникового лецитину. Застосовували ізопропиловий спирт, гліцерин, гексан у кількості 1:1 по відношенню до соняшникового фосфатидного концентрату. Всі ці речовини здатні розчиняти та виводити в процесі випаровування розчиннику низькомолекулярні альдегіди, спирти, кетони тощо. Однак ні інтенсивність запаху, ні його профіль не був змінений під впливом інших за етиловий спирт екстрагентів. Даний феномен є підставою для подальших досліджень.

4.1.3. Дослідження способів розшарування фосфоліпідної емульсії

В традиційних процесах одержання фосфоліпідних продуктів фосфоліпідну емульсію висушують до вмісту води менше 1 %. Однак цей процес є травматичним для фосфоліпідів (окиснення, утворення меланофосфоліпідів тощо) і, також, енерговитратним. Доцільним представляється ідея розшарування фосфоліпідної емульсії на водну та ліпідну фазу. Фосфоліпідна емульсія – агрегатно дуже стійка через наявність великої кількості емульгаторів (власне фосфоліпідів). Можна виділити наступні підходи до зниження стійкості (руйнування) емульсії:

- нагрів до температури ≥ 85 °C – небезпечний варіант для фосфоліпідної емульсії. Фосфоліпіди чутливі до впливу температури, вступають в реакцію Майяра, в результаті чого погіршується їхній кольор, смак та запах, також вони схильні до реакцій автоокиснення жирнокислотних компонентів;

- заморожування – коштовний варіант, що потребує суттєвих енерговитрат та специфічного обладнання;
- відстоювання та використання центрифуг – не приводе до розшарування фосфоліпідної емульсії через її високу стійкість;
- хімічні методи руйнування – на перший погляд єдиний промислово придатний напрям розшарування фосфоліпідної емульсії. З метою зниження стійкості цієї системи можна застосовувати розчинники, відомі деемульгатори. До деемульгаторів слід віднести також харчові солі та кислоти. Виглядає доцільним застосовувати декількох методів одночасно.

4.1.3.1. Розшарування при застосуванні солей

Як деемульгатор застосовувався хлорид натрію в кількості 5 %. На основі попередніх дослідів було помічено, що розшарування фосфоліпідної емульсії є більш ефективним при застосуванні не власне розчину солі, а попередньо змішаної суміші солі та фосфоліпідної емульсії. Результати розшарування фосфоліпідної емульсії наведено у табл. 4.5, методика – у п. 2.6.5.1.

Таблиця 4.5 – Розшарування фосфоліпідної емульсії під впливом хлориду натрію

Тривалість відстоювання після введення деемульгатору, годин	Кількість водної фази, що відокремилась, % (по відношенню до фосфоліпідної емульсії)
2	$9 \pm 1,08$
4	$23 \pm 0,75$
8	$40 \pm 0,63$
10	$41 \pm 0,81$
12	$42 \pm 0,55$
14	$43 \pm 0,51$
16	$44 \pm 0,40$

Відокремлення такої кількості води робить даних спосіб розшарування фосфоліпідної емульсії цікавим. Згідно з даними табл. 4.5 доцільна тривалість розшарування – 8 годин (при умови введення хлориду натрію у вигляді розчину в фосфоліпідній емульсії).

Одержаний продукт містить багато солі, яка є харчовим консервантом. Не спостерігалось утворення мікрофлори в одержаній концентрованій фосфоліпідній емульсії протягом 2 тижнів. Тобто таким спосіб концентрування фосфоліпідної емульсії можна також запропонувати як спосіб її консервування з метою перевезення на помітні відстані або зберігання суттєво збільшений час. Це є важливим через те, що фосфоліпідна емульсія є дуже мікробіологічно нестійкою.

Відомо, що фосфоліпіди позитивно впливають на якість борошняних виробів: підвищується вихід хлібу, інтенсифікується процес виготовлення виробів, уповільнюється процес черствіння [208]. Пропонується використовувати одержану фосфоліпідну емульсію зі зменшеним вмістом води, збільшеним вмістом білків та солі у виробництві борошняних виробів.

4.1.3.2 Розшарування фосфоліпідної емульсії етиловим спиртом

Спирти, у тому числі найбільш безпечний з них – етиловий, можна застосовувати як деемульгатори. Необхідно встановити його вплив на фосфоліпідну емульсію: з одного боку – на можливе зменшення води в фосфоліпідній емульсії, з іншого – на можливість одержання дезодорованого соняшникового лецитину на стадії сушки фосфоліпідної емульсії. Методика наведена у п. 2.6.5.2. Результати розшарування емульсії та зміни сенсорних характеристик висушеного лецитину наведені в табл. 4.6.

При всіх досліджених концентраціях етилового спирту спостерігалось чітке розшарування фосфоліпідної емульсії з виділенням трьох фаз (табл. 4.6). Перевагою способу є швидке (4 години) та чітке розшарування, на відміну від інших методів. Вміст основної речовини в фазах змінюється несуттєво при додаванні спирту в концентраціях, вище за 10 %. Таку кількість етанолу 96 %-го слід вважати раціональною.

Таблиця 4.6 – Результати розшарування фосфоліпідної емульсії етиловим спиртом

Кількість етилового спирту 96 %-го по відн. до фосфоліпідної емульсії, %	Результат розшарування та вміст фаз (в перерахунку на сухий продукт)	Сенсорні характеристики лецитину після висушування фосфоліпідної емульсії («фосфоліпідна» фаза)
5	нижня фаза «фосфоліпідна», вміст фосфоліпідів 72 %, вологи - 55%; середня фаза – «водна» зі вмістом вологи – 90-95%; верхня фаза – «олійна» зі вмістом фосфоліпідів 10-15%, вологи – 20-25 %, інше - олія.	Запах, характерний для соняшникового лецитину, без змін
10	нижня фаза «фосфоліпідна» зі вмістом фосфоліпідів 84,6 %, вологи – 48 %; середня фаза – «водна» зі вмістом вологи – 90-95%, олії – 6,8 %, фосфоліпідів в олії – 5,3%; верхня фаза – «олійна» зі вмістом фосфоліпідів 5,6 %, вологи – 11,2%.	Запах, характерний для соняшникового лецитину, інтенсивність запаху помітно зменшилась
20	нижня фаза «фосфоліпідна» зі вмістом фосфоліпідів 86,6 %; середня фаза – «водна» зі вмістом вологи – 90-95%, верхня фаза – «олійна» зі вмістом фосфоліпідів 5,3 %	Запах, характерний для соняшникового лецитину, інтенсивність запаху помітно зменшилась
30	нижня фаза «фосфоліпідна» зі вмістом фосфоліпідів 87,1%; середня фаза – «водна» зі вмістом вологи – 90-95%, верхня фаза – «олійна» зі вмістом фосфоліпідів 4,8 %	Запах соняшникового лецитину складно ідентифікувати
40	нижня фаза «фосфоліпідна» зі вмістом фосфоліпідів після висушування 87,3%; середня фаза – «водна» зі вмістом вологи – 90-95%, верхня фаза – «олійна» зі вмістом фосфоліпідів 5,0 %	Запах та смак соняшникового лецитину складно ідентифікувати (запах ледь помітний)

Склад вихідної фосфоліпідної емульсії був наступним: фосфоліпідів – 20,7 %, води – 64,8 %, олії – 14,5%. В результаті обробки етиловим спиртом в кількості 10 % одержуємо концентровану фосфоліпідну емульсію в кількості 79 % по відношенню до вихідної фосфоліпідної емульсії. Її склад є наступним: фосфоліпідів 44,0 %, води – 48,2 %, олії – 7,8 %. Після її висушування одержуємо концентрований фосфоліпідний продукт зі вмістом фосфоліпідів 86,4 %, олії – 15,1 %. Таким чином при застосуванні 10 % етанолу можна позбавитися від 25 % води, яку не треба відганяти від фосфоліпідної емульсії в процесі одержання лецитину.

Не вдалося досягнути повного дезодорування соняшникового лецитину при застосуванні запропонованого підходу. Це пов'язано, імовірно, з неповним розчиненням в спирті одоруючих речовин, етиловий спирт залишається в усіх одержаних фазах, в тому числі фосфоліпідній. Однак запах лецитину, обробленого 30 %-ми і вище етилового спирту суттєво змінився, його важко ідентифікувати, що розширює сферу його застосування та, на наш погляд, знімає претензії до смаку та аромату соняшникового лецитину - інтенсивність запаху одержаного соняшникового лецитину нижча за комерційні зразки соєвого лецитину.

Метод додавання етилового спирту в фосфоліпідну емульсію перед її сушкою забезпечує також більш «м'яке» проведення цього процесу, одержаний лецитин характеризується покращеними якісними показниками (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Якісні показники лецитину, одержаного в результаті обробки фосфоліпідної емульсії етиловим спиртом

Назва показника	СОУ 15.4-37-212:2004	Лецитин, одержаний висуш. фосфол. фази
Ацетононерозчинні речовини, %	≥ 60	$85,0 \pm 0,5$
Масова частка води та летучих речовин, %	$\leq 1,0$	$0,2 \pm 0,06$
Масова частка речовин, нерозчинних в етиловому ефірі, %	$\leq 1,5$	$0,28 \pm 0,03$
Кислотне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, мг КОН/г	≤ 10	$4,1 \pm 0,20$
Пероксидне число олії, виділеної з фосфатидного концентрату, ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг	≤ 10	$3,6 \pm 0,10$
Колірне число, мг йоду, (1 %-й розчин в гексані)	≤ 8	$5 \pm 1,0$

Верхню фазу доцільно відправляти на стадію гідратування і, таким чином,

зберегти частину олії. Середню фазу можна застосовувати як гідратаційний агент. Також, звісно, з цієї фази доцільно одержати етиловий спирт шляхом випаровування та повернути його на стадію обробки фосфоліпідної емульсії.

З нижньої фосфоліпідної фази зі вмістом фосфоліпідів 85 % і більше доцільно одержати фосфоліпідний ізолят (стандартний порошкоподібний лецитин) зі вмістом фосфоліпідів ≥ 98 %. З цією метою висушену нижню фазу обробляли ацетоном у відповідному співвідношенні 1:2. В результаті був одержаний фосфоліпідний продукт зі вмістом фосфоліпідів 98,5 %. Колір більш світлий, ніж це притаманно соняшниковим лецитиновим ізолятам, смак та запах – нейтральні, без характерних для соняшнику відтінків.

4.2. Перероблення дезодораційного дистиляту з метою одержання токоферолів та жирних кислот

Дезодоруючий дистилят (ДД) розглядається як найважливіше джерело цінних сполук серед різних відходів, що утворюються в процесі перероблення рослинних жирів (розділ 1). В останні десятиріччя було розроблено багато способів вилучення та концентрування токоферолів з нього (розділ 1.4.2), однак всі вони є складними, багатостадійними, більшість не дає можливості одержати концентрати (із вмістом $> 15\%$) токоферолу. Проведені дослідження ставили за мету розробку простого та дешевого способу одержання з соняшnikового ДД концентрату токоферолів.

4.2.1. Омилення ДД та дослідження антиоксидантних властивостей неомилювального залишку

Більша частина дезодораційного дистиляту представлена жирними кислотами, моно-, ді- та триацилгліцеридами [39]. Тому було б доцільно перевірити, чи достатньо для вилучення концентрату токоферолів з дезодораційного дистиляту проводити лише стадію омилення нейтральних ліпідів та жирних кислот с подальшим відокремленням неомильних речовин. Неомильні речовини ДД складаються переважно з фітостеролів та токоферолів (розділ 1.3.1.1), тому будемо їх називати концентратом токоферолів, відділялись від суміші за допомогою

розчинення їх у н-гексані з подальшою відгонкою розчиннику. Соняшниковий ДД омилювався за методикою, яка описана у п. 2.7.1.

В результаті досліджень з 25 г ДД було одержано $2,5 \pm 0,05$ г концентрату токоферолів з 34,3 % омильного ДД. Тобто приблизно 7,3 % за масою ДД токоферолів увійшли в кінцевий продукт.

З метою встановлення антиоксидантних властивостей одержаного концентрату (власне його бажаний технологічний ефект) далі досліджувались одержані окремі частини ДД – неомильні речовини (концентрат токоферолів) та частина, що була омилена (жирні кислоти, ацилгліцероли). Досліджувалась кінетика окиснення соняшnikової рафінованої олії та цієї ж олії при додаванні 0,05 % ДД, одержаних неомильних речовин (також 0,05 %) та одержаної омиленої частини ДД. Таким чином можна визначити розподілення антиоксиданту.

Дослідження антиоксидантних властивостей зразку концентрату токоферолів проводилося волюметричним методом на манометричній установці за методикою описаною у пункті 2.11.1.

Визначений період індукції дезодорованої соняшnikової олії, а також цієї ж олії з додаванням наважок ДД та концентрату токоферолів (рис. 4.4, 4.5). Після цього розраховано концентрацію інгібіторів окиснення в соняшnikовій олії в присутності концентратів токоферолів (методика у п. 2.11.3, результати розрахунку у табл. 4.8).

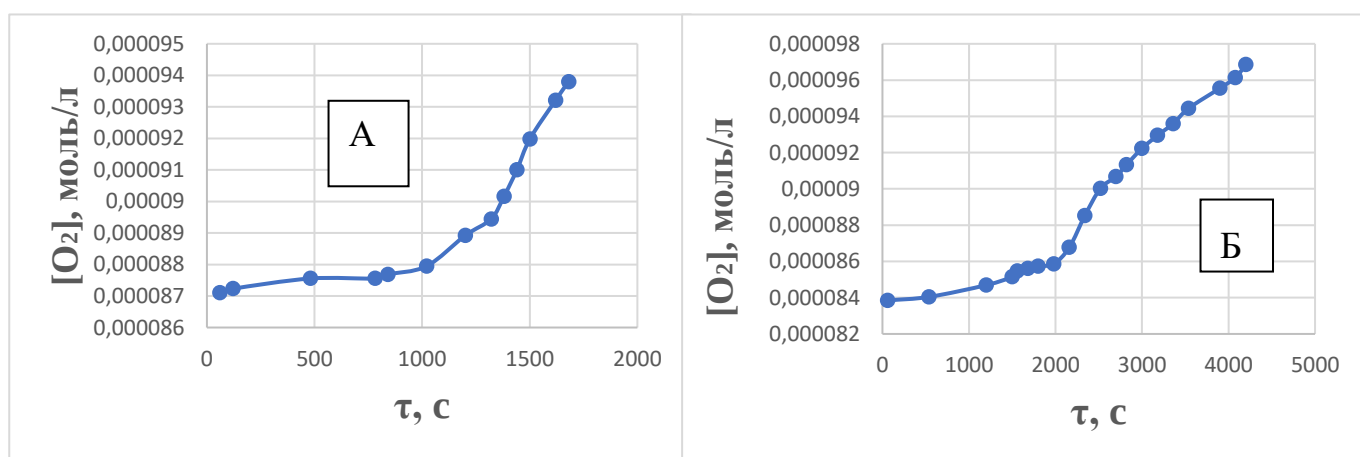


Рисунок 4.4 – Кінетика окиснення соняшnikової олії (А) та соняшnikової олії в присутності 0,05 % ДД (Б), $t = 70^\circ\text{C}$, $[AIBN] = 1,94 \cdot 10^{-3}$ моль/л

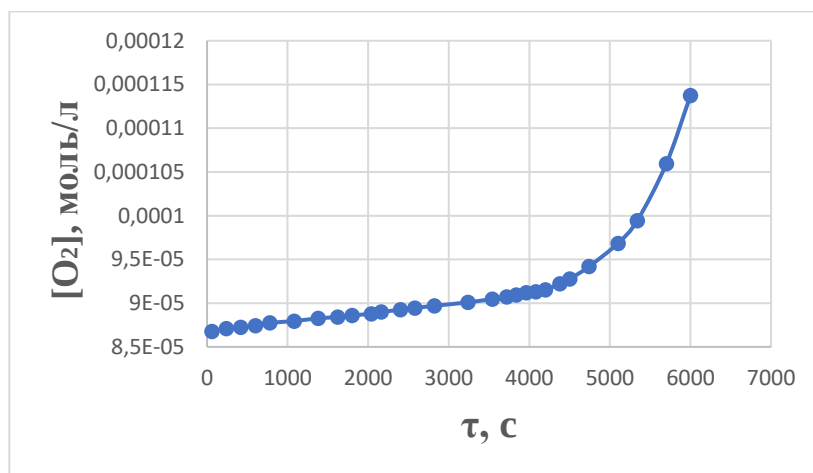


Рисунок 4.5 – Кінетика окиснення соняшникової олії в прис. 0,05 % концентрату токоферолів, одержаного омиленням, $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{AIBN}] = 1,94 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Результати дослідження антиоксидантної активності ДД та одержаного з нього концентрату токоферолів наведені у табл. 4.8.

Таблиця 4.8 – Кінетичні характеристики окиснення соняшникової олії з додаванням одержаних антиоксидантів та без них

Дослідний зразок	Період індукції окиснення, с	Концентрація інгібітору, моль/дм ³
Олія соняшникова дезодорована	1320 ± 40	$1,1 \times 10^{-4}$
Олія соняшникова дезодорована + дезодораційний дистилят	1980 ± 60	$1,7 \times 10^{-4}$
Олія соняшникова дезодорована + одержані неомілювальні речовини (концентрат токоферолів)	4200 ± 70	$3,2 \times 10^{-4}$

Омилення нейтральних ліпідів та вільних жирних кислот ДД з подальшим екстрагуванням неомильної частини гексаном – простий та дешевий спосіб концентрування токоферолів та вилучення їх в окрему фракцію (що містить також інші неомильні речовини, перш за все фітостероли). Як показали результати дослідження ефективності як інгібітору одержаного продукту, він подовжує період

індукції соняшникової олії в 2,9 рази, у той час як ДД – у 1,5 рази. Т.ч. можна зробити висновок, що шляхом омилення ДД можна одержати досить ефективний інгібітор окиснення. Також при застосуванні такого підходу одержується побічний продукт – мило, яке також є товарним продуктом.

Результати визначення складу ДД та його розділених частин наведено у табл.

4.9. Методики досліджень наведено у п. 2.7.4 – 2.7.6.

Таблиця 4.9 – Склад соняшникового ДД та продуктів, одержаних шляхом омилення

Показник	ДД	Омільна частина	Концентрат токоферолів (неомільна частина)
Вміст токоферолів, %	$4,8 \pm 0,58$	$3,2 \pm 0,51$	$15,4 \pm 0,64$
Загальний вміст фітостеролів, %	$15,0 \pm 0,42$	$10,1 \pm 0,36$	$33,8 \pm 0,50$
Вміст жирних кислот (на С 18:1), %	$39,7 \pm 0,63$	$42,6 \pm 0,58$	$11,5 \pm 0,38$

Як видно з даних таблиці 4.9 застосований метод омилення дає змогу одержати продукт з підвищеним вмістом біологічно активних речовин – і токоферолів і фітостеролів. Окрім цих речовин більшу частину решти в неомільному залишку становлять, імовірно, тритерпенові спирти та аліфатичні спирти. Виробники токоферолу особливо зацікавлені в дистилятах із вмістом більш ніж 15% токоферолів [126], тому розроблений спосіб з огляду на його простоту виглядає дуже цікаво з точки зору промислового застосування.

Однак з метою пошуку способу одержання більш концентрованого за токоферолами продукту слід розглянути також ефект адсорбції токоферолів на поверхні активованого вугілля.

4.2.2. Дослідження адсорбції токоферолів ДД на активованому вугіллі

Відомо, що такі полярні речовини, як токоферолі, здатні адсорбуватися на активованому вугіллі. Можливе їх подальше вилучення з вугілля шляхом

розчинення у високополярному розчиннику, наприклад, м-ксилолі з подальшою відгонкою розчиннику і одержанням концентрату токоферолів. Методика наведена у п. 2.7.2. Для зниження в'язкості соняшникового ДД його перед початком пропускання через шар активованого вугілля для зниження розчиняли в н-гексані.

Вихід концентрату токоферолу зі 150 г ДД становив $20,3 \pm 2,5$ г, або 13,5 % по відношенню до ДД. Тобто є помітно вищим за вихід концентрату токоферолів, одержаного методом омилення ДД.

Вміст токоферолів в одержаному концентраті дорівнював $18,9 \pm 0,71$ %, що задовольняє задачі дослідження (одержанню дистиляту з вмістом більш ніж 15% токоферолів). Також це ще раз доводить більшу ефективність цього методу, порівняно з методом омилення, описаним вище. Необхідно дослідити ефективність одержаного концентрату як інгібітору окиснення жирів.

4.2.2.1 Дослідження впливу одержаного концентрату токоферолів на процес окиснення жирів

Одержаний за методикою, описаною в п. 2.7.2 (адсорбцією на активованому вугіллі) концентрат токоферолів при додаванні його до соняшникової олії (в кількості 0,05 %) подовжив її період індукції з 1320 с до 5600 с (у 4,2 рази) – рис. 4.6.

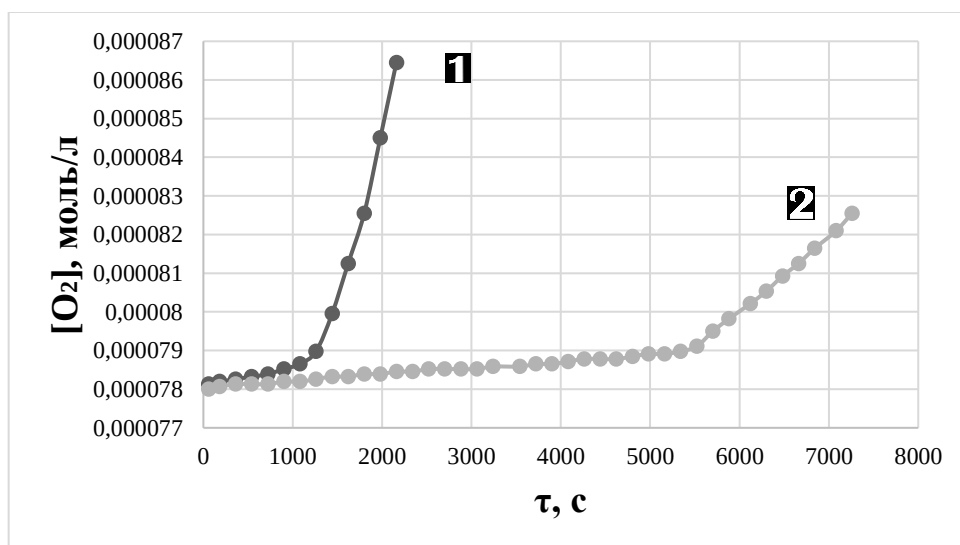


Рисунок 4.6 – Кінетика окиснення соняшникової олії (1) та олії з додаванням концентрату, одержаного адсорбцією токоферолів (2), 70 °С, $[AIBN] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Концентрація інгібітора в соняшниковій дезодорованій олії з 0,05 % концентрату токоферолів (адсорбція), розрахована за формулою 2.6 становила $3,99 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

Подовження періоду індукції соняшникової олії при додаванні 0,05 % концентрату токоферолів в 4,2 рази слід вважати за результат, що доводить високу ефективність одержаного продукту як АО. Встановлювалась величина константи швидкості взаємодії пероксидного радикалу з інгібітором (k_7). Як середовище, що окиснюється, був обраний кумол – речовина, яка легко окиснюється, константи швидкості окиснення якої добре досліджені та відомі в науковій літературі [145, 146]. Результати дослідження швидкості окиснення кумолу в присутності різних концентрацій АІБН, отримані за методикою, описаною у п.2.11.4 наведені на рис. 4.7. Вміст одержаного адсорбцією концентрату токоферолів у всіх зразках був однаковим.

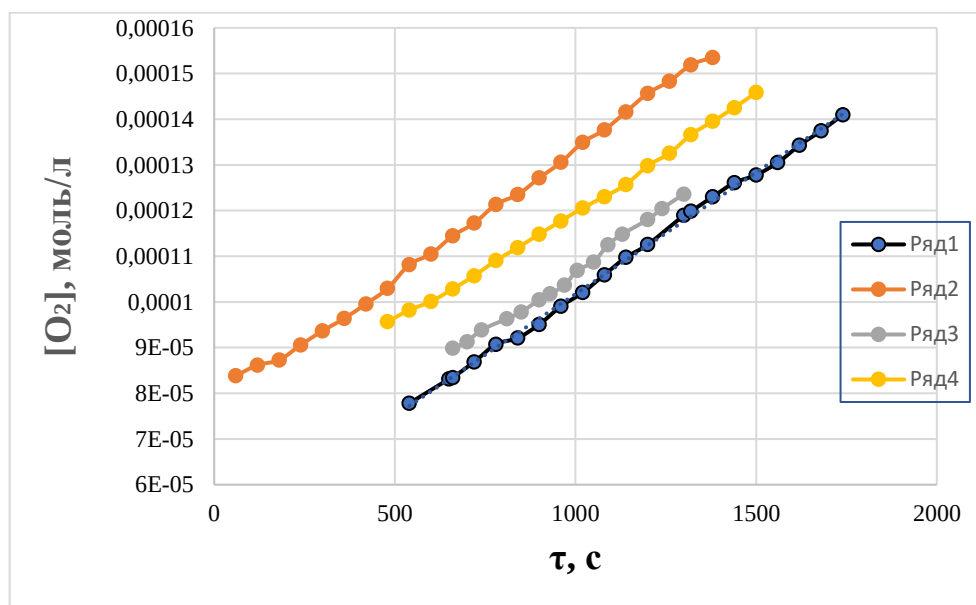


Рисунок 4.7 – Кінетика окиснення кумолу в присутності одержаного концентрату токоферолів (адсорбція на вугіллі) при різній концентрації АІБН: ряд 1 – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л АІБН, ряд 3 – $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ряд 4 – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ряд 2 – $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Константа k_7 визначалась графічно як значення відрізка, який відсікає пряма залежності між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання кумолу в присутності антиоксиданту на осі Y (рис. 4.8).

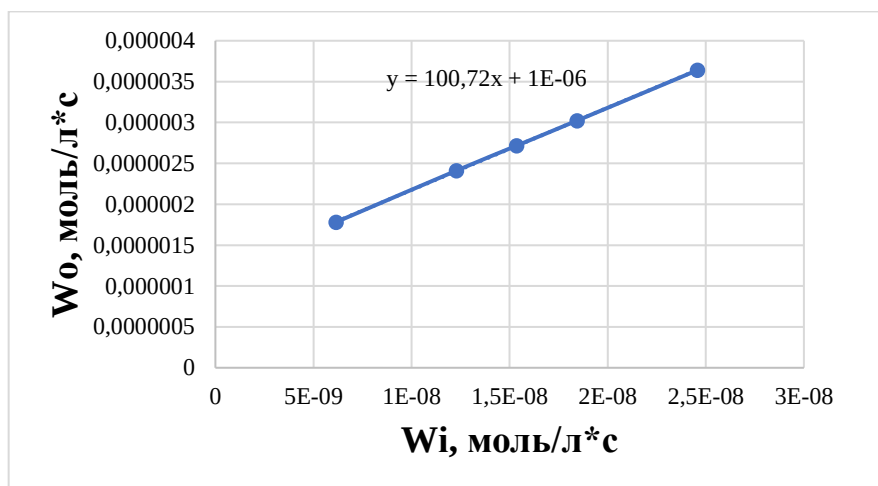


Рисунок 4.8 – Залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання кумолу в присутності 0,05 % одержаного адсорбцією концентрату токоферолів

Константа швидкості реакції між інгібітором і пероксидним радикалом була визначена не тільки графічно (рис. 4.8), а також розрахунково (п. 2.11.4, формула 2.7) і становила $K_7 = 0,94 \cdot 10^6$ л/моль·с (результати графічного та розрахункового методу співпадають). Одержане значення приблизно збігається з константами K_7 для токоферолів відомими з літературних даних [145, 146], тобто одержаний інгібітор окиснення можна рекомендувати як товарний продукт.

ДД містять високі концентрації продуктів окиснення. Це пов'язано з молекулярною дистиляцією низькомолекулярних продуктів окиснення в процесі дезодорування і їх попаданням у ДД, а також з окисненням ліпідів в ході високотемпературного процесу дезодорування. Був встановлений вміст первинних продуктів окиснення (ПЧ) та вторинних (карбонільне число) в одержаних концентратах. Пероксидне число вихідного соняшникового ДД суттєво перевищувало вимоги ДСТУ 4610:2006 (не більше $10 \text{ ммоль}^{1/2} \text{ О/кг}$) і становило $31,5 \text{ ммоль}^{1/2} \text{ О/кг}$. Воно є меншим для концентрату 1 (неомильні речовини з ДД) – $15,5 \text{ ммоль}^{1/2} \text{ О/кг}$ та концентрату 2 (одержаний шляхом адсорбції) $10,0 \text{ ммоль}^{1/2} \text{ О/кг}$.

Вміст вторинних продуктів окиснення у ДД є високим (карбонільне число дорівнює $86,9 \text{ мг КОН/г}$). У концентраті 1 воно зменшується до $56,1 \text{ мг КОН/г}$, у концентраті 2 – до $38,5 \text{ мг КОН/г}$.

З точки зору вмісту в одержаних концентратах токоферолів продуктів окиснення концентрат, вилучений адсорбцією є більш якісним, більша частина пероксидів, альдегідів та кетонів з нього відділена при попередніх екстракціях.

До табл. 4.9 було зведено кінетичні параметри окиснення соняшникової олії в присутності одержаних з ДД концентратів токоферолів. Антиоксидантна активність розраховувалась за формулою, що наведена у п. 2.11.2, концентрація інгібітору – за п. 2.11.3, константа k_7 – за п. 2.11.4.

Таблиця 4.9 – Кінетичні характеристики окиснення соняшникової олії в присутності одержаних концентратів токоферолів

Дослідний зразок	Антиоксидантна активність	Концентрація інгібітору, моль/л	Константа k_7 одержаного концентрату, л/моль·с
Олія соняшникова дезодорована + ДД (0,05 % по відношенню до олії)	1,5	$1,7 \times 10^{-4}$	
Олія соняшникова дезодорована + одержані неомильні речовини (концентрат токоферолів, 0,05 %)	3,2	$3,2 \times 10^{-4}$	
Олія соняшникова дезодорована + концентрат токоферолів (адсорбція, у кількості 0,05 %)	4,2	$4,0 \times 10^{-4}$	$0,94 \cdot 10^6$

4.2.2.3. Раціональний спосіб вилучення концентрату токоферолів

За експериментальними даними розроблені два простих та ефективних (з точки зору високого вмісту токоферолів у кінцевих продуктах) способи одержання товарних продуктів токоферолів з соняшникового ДД. Більш доцільно, з нашої точки зору, з огляду на більший вміст токоферолів у кінцевому продукті та більший вихід продукту, є використання у промисловості другого способу – одержання концентрату токоферолів адсорбцією на активованому вугіллі. Він складається з наступних стадій:

(А) ДД розчиняють в н-гексані у співвідношенні 1:1,5 – 1:3. Гексан в даному випадку застосовується лише з метою зниження в'язкості ДД для поліпшення

контакту токоферолів з активованим вугіллям. Тому достатньо ДД нагріти вище на 5 °С за температуру його плавлення та не застосовувати розчинник;

(Б) одержаний розчин пропускають через шар активованого вугілля, на молекулах якого адсорбуються токофероли та фітостероли, на відміну від більшості інших компонентів ДД;

(В) для вилучення токоферолів та фітостеролів з адсорбенту - через шар активованого вугілля пропускають більш полярний розчинник – м-ксилол при співвідношенні м-ксилол: ДД 1:1,5 – 1:3;

(Г) від концентру токоферолів відганяють м-ксилол при температурі 139,1°С.

Розроблено технологічну схему одержання концентрату токоферолів за цим способом, яка наведена на рис. 4.10.

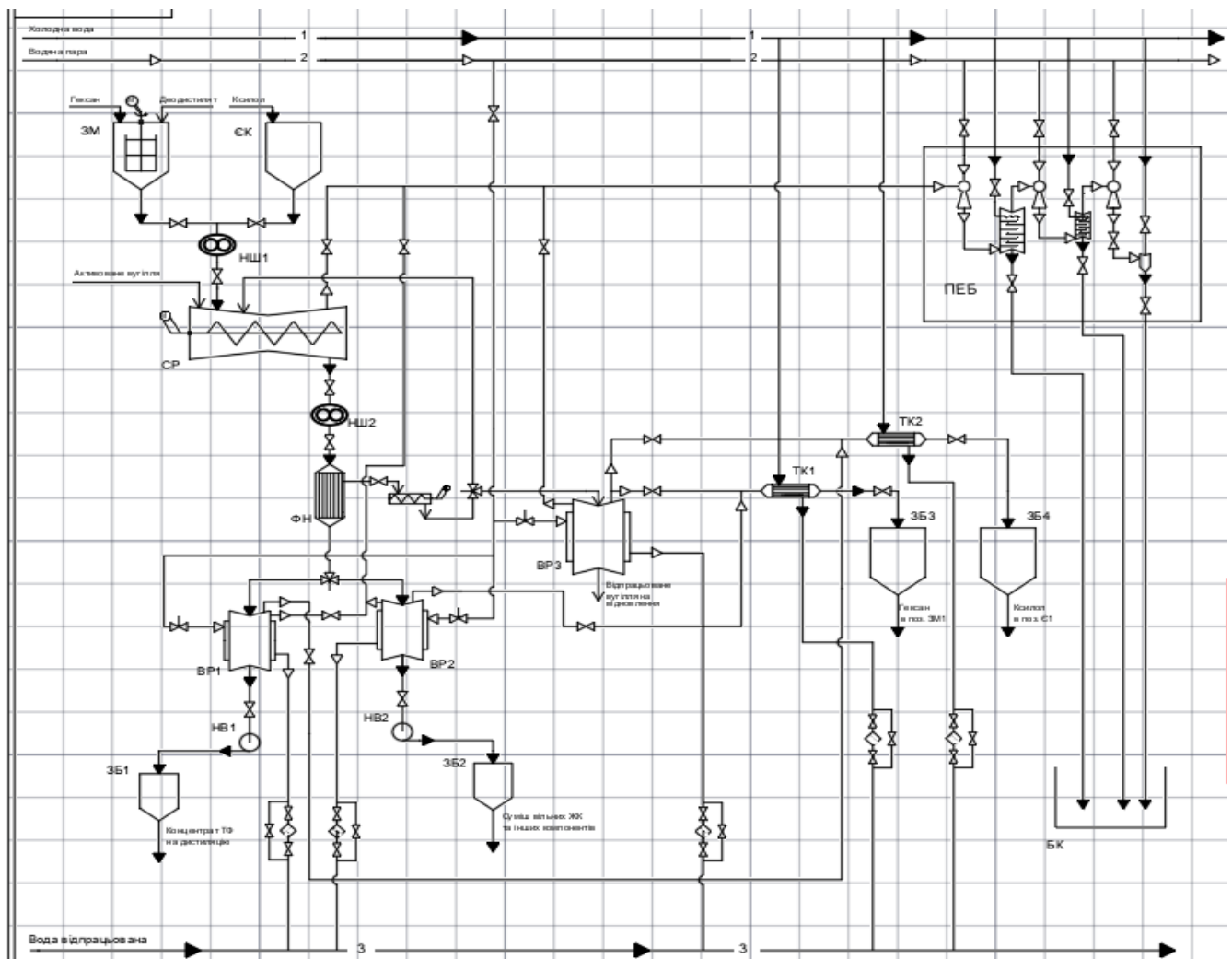


Рисунок 4.9 – Технологічна схема одержання концентрату токоферолів з ДД

На схемі трубопроводу: 1 – вода холодна, 2 – водяна пара, 3 – відпрацьована вода. Апарати: ЗМ – змішувач, ЄК – ємність для ксілолу, НШ – насоси шестерні, СР – сорбційний реактор, ФН – фільтр типу «Неагара», ВР – випаровувач-роздільник, НГ – насос гвинтовий, НВ – насос відцентровий, ЗБ – збірник, ТБ – теплообмінник кожухотрубний, ПЕБ – пароежекторний блок, БК – барометричний колодязь.

Використання розробленого способу дає наступні переваги порівняно з відомими: він не потребує багатостадійного підходу, який зазвичай включає дистиляційну перегонку ДД, етерифікацію жирних кислот та інших компонентів ДД; дає змогу одержувати як товарний продукт не тільки концентрат токоферолів та стеролів, а і суміш жирних кислот, яка також є коштовним продуктом; адсорбент і розчинники можна повністю регенерувати, що зменшує собівартість кінцевого продукту. Визначені показники концентратів токоферолів, одержаних за запропонованими двома методами наведено у табл. 4.10.

Вимогам ДСТУ 4610:2006 одержані продукти відповідають за всіма показниками, окрім пероксидного числа, яке було нестандартно високим у зразку початкового соняшникового ДД. Однак спостерігається суттєве зменшення ПЧ в одержаних концентратах, тобто ПЧ буде відповідати вимогам за відповідності похідного ДД. Також встановлювалось значення показників, що не входять до вимог ДСТУ 4610:2006 - вміст токоферолів, фітостеролів та жирних кислот.

Таблиця 4.10 – Органолептичні та фізико-хімічні показники ДД та одержаних концентратів токоферолів

Показник	Соняшник овий ДД вихідний	Концентрат токоферолів 1*	Концентра т токоферол ів 2*	Вимоги ДСТУ 4610:2006 (ДД рідких олій)
Колір	Жовтий			До темно-коричневого
Запах	Специфічний для жирних кислот, без стороннього запаху			
Масова частка води та летких речовин, %	$0,33 \pm 0,41$	$0,21 \pm 0,28$	$0,18 \pm 0,36$	не більше ніж 0,4
Масова частка загального жиру, %	$99,7 \pm 0,32$	$99,8 \pm 0,40$	$99,7 \pm 0,30$	Не менше ніж 99,6

продовження табл. 4.10

Кислотне число, мг КОН/г	$21,2 \pm 0,28$	$5,18 \pm 0,09$	$4,02 \pm 0,18$	не більше ніж 20,0
Масова частка неомильних речовин, %	$1,86 \pm 0,25$	$0,05 \pm 0,12$	$1,54 \pm 0,22$	не більше ніж 2,0
Пероксидне число, $\frac{1}{2}$ О ммоль/кг	$31,5 \pm 0,40$	$15,5 \pm 0,35$	$10,0 \pm 0,33$	не більше ніж 10
Вміст токоферолів, %	$4,8 \pm 0,58$	$15,4 \pm 0,64$	$18,9 \pm 0,71$	-
Загальний вміст фітостеролів, %	$15,0 \pm 0,42$	$33,8 \pm 0,50$	$36,1 \pm 0,53$	-
Вміст жирних кислот (на С 18:1), %	$39,7 \pm 0,63$	$11,5 \pm 0,38$	$8,3 \pm 0,36$	-

Концентрат токоферолів 1* - одержаний омиланням з подальшою екстракцією неомиленої частини н-гексаном; концентрат токоферолів 2* - одержаний адсорбцією токоферолів на активованому вугіллі з подальшим екстрагуванням м-ксилолом.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Експериментально визначені ефективні концентрації ліпідів, додавання яких до соняшникової фосфоліпідної емульсії приводе до розрідження лецитину до 12 Па*с (при 25 °С), тобто до значення, коли лецитин не пластифікується в процесі зберігання (дослідження проводились через 14 діб зберігання), а саме: соняшникової олії – 13 %, олеїнової кислоти – 5 %, етилового ефіру олеїнової кислоти – 4 %. Однак такі кількості введених ліпідів зменшують значення показника «нерозчинні в ацетоні» до рівня, нижчого за вимоги НД, тому від їх використання в соняшникових фосфатидних концентратах слід відмовитись.

Оптимальними розріджувачами за результатами досліджень є солі кальцію. Ефективними кількостями їх присутності для одержання рідкого лецитину (динамічна в'язкість дорівнює 12 Па*с через 14 діб зберігання) є наступні: ацетат кальцію – 0,4 %, ортофосфат кальцію – 0,4 %, хлорид кальцію – 0,35 %. Встановлена відсутність негативного впливу на показники якості соняшникового фосфатидного концентрату солей кальцію.

Доведено, що для розрідження соняшникового фосфатидного концентрату, який вже набув пластичної консистенції необхідно застосовувати приблизно вдвічі більші концентрації розріджувачів порівняно з превентивним підходом – введенням розріджувачів у фосфоліпідну емульсію, а саме: соняшникової олії – 25 %, олеїнової

кислоти – 11 %, етилового ефіру олеїнової кислоти – 10 %, концентрованої фосфорної кислоти – 2 %, ацетату кальцію – 0,8 %, ортофосфату кальцію – 0,8 %, хлориду кальцію – 0,7 %.

Застосування концентрованої (98 %-вої) фосфорної кислоти в кількості 2 % приводе до зниження в'язкості соняшникового лецитину до 12 Па*с. Однак це супроводжується суттєвим збільшенням кислотного числа лецитину (з 9,5 мг КОН до 20,3 мг КОН), також під впливом фосфорної кислоти відбувається потемніння лецитину (з 6 до 12 мг йоду).

Доведена можливість дезодорування соняшникового лецитину шляхом розчинення його в етиловому спирті (96 або 99,9 %-му) з подальшим вилученням летких в умовах зниженого тиску. При обробці соняшникового фосфатидного концентрату етиловим спиртом відбувається ефект дезодорування спиртонерозчинної фракції та ефект зниження інтенсивності запаху спирторозчинної фракції при кількості етилового спирту ≥ 40 % по відношенню до фосфатидного концентрату (70 ° С, 30 хв. з подальшим відділенням етанолу та висушуванням фосфатидного концентрату). Спостерігається також ефект зменшення інтенсивності забарвлення фосфатидного концентрату під впливом етанолу: з 8 до 4 мг йоду. Фракціонування лецитину можна суттєво зменшити – знизити вихід спирторозчинної фракції з 23 % до 13 % при застосуванні замість етилового спирту 96%-го абсолютного етанолу.

Ефект дезодорування соняшникового лецитину не спостерігається при застосуванні інших за етиловий спирт екстрагентів (ізопропилового спирту, гліцерину, гексану).

Експериментально доведена можливість розшарування соняшникової фосфоліпідної емульсії при використанні хлориду натрію: введенням 5 % хлориду натрію через 8 годин відстоювання досягається відокремлення 40 % водної фази (по відношенню до фосфоліпідної емульсії). Таким чином досягається зменшення обсягу води, яку необхідно відігнати в процесі сушіння фосфоліпідної емульсії. Доведений ефект стабілізації фосфоліпідної емульсії щодо мікробіологічного псування – не спостерігається змін впродовж 2 тижнів її зберігання.

Доведено, що в результаті введення 10 % етилового спирту (конц. 96%) через 4

години експозиції фосфоліпідна емульсія розшаровується на: 1) верхню фазу (з переважним вмістом нейтральних ліпідів), вміст фосфоліпідів – 5,3 %, вологи – 11,2 %; 2) середню фазу (з переважним вмістом води), вмістом води – 90-95%, олії – 6,8 %; 3) нижню фазу (з переважним вмістом фосфоліпідів), вміст фосфоліпідів – 84,6 %, води – 48 %. При застосуванні такого підходу (спостерігається чітке розшаровування, на відміну від інших методів) вдається зменшити кількість води, яку треба видалити в процесі одержання фосфатидного концентрату на 25 %, повернути частину олії на стадію гідратування та одержати концентрований лецитин (вміст фосфоліпідів 85 %) з поліпшеними показниками якості.

Експериментально доведено, що шляхом простого омилення соняшникового ДД з подальшим екстрагуванням неомильних речовин н-гексаном можливо одержання концентрату токоферолів (вміст токоферолів 15,4 %). Доведена ефективність як інгібітору окиснення одержаного концентрату: 0,05 % ДД подовжує період індукції соняшникової олії у 1,5 рази, 0,05 % одержаного омиленням концентрату – в 2,9 рази.

Розроблений спосіб одержання на базі соняшникового ДД концентрату зі вмістом токоферолів близько 19 %. Метод заснований на адсорбції токоферолів на молекулах активованого вугілля з подальшою їх екстракцією м-ксилолом та відгонкою розчиннику. Доведена висока антиоксидантна активність одержаного концентрату – подовжив період індукції соняшникової олії в 4,2 рази (при внесенні у кількості 0,05 %). Встановлено значення константи швидкості реакції між інгібітором (концентратом токоферолів) і пероксидним радикалом – $K_7 = 0,94 \cdot 10^6$ л/моль·с. Одержане значення приблизно збігається з константами K_7 для токоферолів, тобто одержаний концентрат можна рекомендувати як товарний антиоксидант. На цей спосіб вилучення токоферолів з ДД одержаний охоронний документ у вигляді патенту України [213].

Перелік основних опублікованих матеріалів за темою розділу 4 у [210 – 218].

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДЕЗОДОРУВАННЯ ЖИРІВ

На стадії дезодорування відбуваються позитивні щодо якості олій зміни (розділ 1.3), однак перелік негативних наслідків суттєво більш вагомий та не може не викликати занепокоєнь у спеціалістів (розділи 1.3.1.1 – 1.3.1.4, табл. 1.4). причиною утворення низки токсичних сполук є високі температури цієї стадії, тому єдиним рішенням щодо значного покращення якості та безпеки дезодорованих жирів є суттєве зниження температури дезодорування. Гіпотеза можливості низькотемпературного дезодорування жирів наведена у розділі 1.3.3 та базується на можливості видалення основних одоруючих компонентів жирів – альдегідів та кетонів шляхом їхнього перетворення на ацеталі та кетаналі, які характеризуються помітно меншими температурами кипіння.

5.1. Дослідження гіпотези можливості НТД соняшникової олії

Перевіряти гіпотезу можливості керування запахом та смаком жирів за рахунок проведення реакції утворення ацеталей та кетаналей було вирішено спочатку на найбільш поширеному в Україні жировому продукті – соняшниковій олії. Соняшникова нерафінована олія містить не так багато одоруючих, як деякі інші види рослинних жирів, вони представлені переважно альдегідами (п. 1.3.2.1). Серед інших летких в соняшниковій олії присутні в помітних кількостях спирти, вуглеводні, кислоти та кетони. Внаслідок різноманітного складу одоруючих питань можливості дезодорування соняшникової олії хімічним шляхом залишається відкритим. Для проведення реакцій (рис. 1.5 та 1.6) необхідно обрати спирт та кислотний каталізатор. Як спирт був обраний харчовий продукт – етанол. Як каталізатор необхідна сильна кислота. Утворення ацеталей та кетаналей відбувається і при температурах у 20-30 °С [220], однак швидкість реакції зростає з підвищенням температури. З огляду на малий кількість одоруючих речовин в оліях і пов'язані з цим проблеми контакту реагентів було вирішено досліджувати можливість виведення їх зі складу жирів при температурах 60-90 °С.

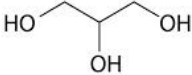
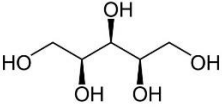
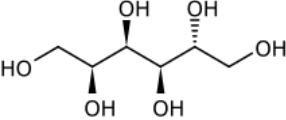
До соняшникової олії гідратованої нерафінованої додавали 5 % етилового спирту 96 %-го, 0,5 % сірчаної кислоти (98 % конц.) та проводили реакцію утворення ацеталей та кетаналей з альдегідів та кетонів соняшникової олії за методикою, що наведена у пункті 2.8.1. Суміш спирту, води та продуктів реакції відганяли від олії в умовах зниженого тиску. Після цього встановлювали смак та запах олії з методикою, що наведена у п. 2.8.3. Проведення реакції при температурах 60-70 °С не вплинуло на зміну характеру та інтенсивності запаху соняшникової олії. При 80 °С відбулося зниження інтенсивності смаку та запаху, при 85 °С – суттєве зниження відчуття смаку та запаху. В результаті проведення реакції при 90 °С вдалося досягти стану дезодорованого жиру – повної відсутності характерних для соняшникової олії смаку та запаху.

З метою підтвердження робочої гіпотези про знеособлення смаку та запаху соняшникової олії саме шляхом утворення ацеталей та кетаналей соняшникову олію обробляли окремо етиловим спиртом у тих же умовах, водним розчином сірчаної кислоти (0,5 % 98%-вої сірчаної кислоти), ацетоном в присутності сірчаної кислоти. Ефект дезодорування не відбувся в жодному зі зразків. Тобто можна стверджувати, що ефект дезодорування пов'язаний саме з хімічними перетвореннями основних одоруючих речовин соняшникової олії в ході реакції зі спиртом в присутності кислотного каталізатору. Відсутність дезодорування олії після її обробки лише спиртом показує, що ефект дезодорування не пов'язаний або не повністю пов'язаний лише з екстрагуванням одоруючих етиловим спиртом.

Досліджувалась можливість дезодорування рослинних олій харчовими поліолами (багатоатомними спиртами) в присутності сірчаної кислоти (за такою ж методикою). Було допущене припущення, що зі зростанням кількості ОН-груп, тобто активних центрів реакції, ефективність дезодорування підвищиться. У всіх дослідах використовували 5 % поліолу, 0,5 % сірчаної кислоти (конц. 98 %). Результати наведено в табл. 5.1.

Зниження ефективності обробки спостерігалось з ростом кількості ОН-груп в спиртах, що, імовірно, пов'язане з ускладненням проходження реакції по стехіометричним причинам.

Таблиця 5.1 – Вплив поліолів на смак та запах соняшникової олії

Поліол	Формула поліолу	Початкова олія для дезодорування	Результат
Гліцерин		Соняшникова олія гідратована нерафінована	інтенсивність смаку і запаху істотно зменшилася, але запах соняшникової олії можливо було ідентифікувати
Ксиліт			інтенсивність запаху зменшилася, помітне відчуття запаху та присмаку соняшникової олії
Сорбіт			Смак та запах практично ідентичний нерафінованій соняшниковій олії

Дослідження інших одноатомних спиртів з метою дезодорування олій було вирішено не проводити, так як найбільш безпечною харчовою рідиною серед них є етиловий спирт.

З метою дослідження впливу на ефективність дезодорування кількості етилового спирту, каталізатору, температури та тривалості обробки був проведений активний експеримент з 3 факторами варіювання. Відгук – сенсорний результат дезодорування за бальною шкалою, де 1 – повне знеособлення смаку та запаху олії, 5 – характерний для сирової соняшникової олії смак та запах без змін. В табл. 5.2 наведені середні значення, одержані в результаті дегустаційної оцінки олії, обробленої за НТД 10-ма учасниками дегустаційної комісії. Інтервали варіювання: кількість етилового спирту X_1 : 0 – 10 %; тривалість дезодорування X_2 : 1 – 30 хв; кількість сірчаної кислоти X_3 : 0 – 0,2 %. Раніше встановлено, що при температурі, нижче за 90 °С повного ефекту дезодорування не відбувається. Було вирішено не підвищувати температуру вище 90 °С для запобігання протіканню окисних процесів у олії. Результати експерименту наведені у табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Результати активного експерименту з НТД соняшникової олії

№ досл.	Кількість спирту X_1 , %	Тривалість НТД X_2 , хв	Кількість сірчаної кислоти X_3 , %	Результат експерименту, Y , бал	Розрахункові значення Y , бал
1	10	20	0,2	0,5	
2	10	2	0,2	4	
3	10	10	0	5	
4	5	10	0,2	0,5	
5	2	5	0,1	2,7	
6	0,5	30	0,1	2,5	
7	1,5	5	0,1	1	
8	1	20	0,03	0,5	
9	1	10	0,03	0,5	
10	1	5	0,03	1	
11	0,5	10	0,03	2	
12	1	10	0	5	
13	10	30	0	5	
14	0	30	0,2	5	
15	1	2	0,03	3,2	
16	1	7	0,03	1	
17	1	8	0,03	1,8	1,76
18	1	10	0,03	1,5	1,45
19	2	5	0,03	1,2	1,31
20	0,5	15	0,03	1,5	1,55

В результаті обробки даних факторного експерименту був обраний квадратичний поліном (за найвищим значенням коефіцієнту кореляції), в результаті одержаний регресійний поліном, що описує вплив параметрів НТД:

$$Y = 8,64 - 4,09 * X_1 - 6,95 * X_2 - 1,24 * X_3 + 0,008 * X_1 * X_2 - 0,820 * X_1 * X_3 - 0,403 * X_2 * X_3 + 0,045 * X_1^2 + 0,021 * X_2^2 + 95,5 * X_3^2 \quad (5.1)$$

Квадрат коефіцієнту кореляції рівняння дорівнює $R^2 = 0,74$. Тобто можна констатувати, що обраний тип поліному точно описує процес НТД соняшникової олії. З одержаного рівняння видно, що позитивний вплив на НТД соняшникової олії оказує збільшення всіх обраних факторів (найліпшим є мінімальне значення відгуку). Щодо взаємного впливу факторів: одночасне збільшення кількості спирту і каталізатору та тривалості дезодорування і кількості каталізатору призводить до підвищення ефективності дезодорування. Всі інші паросполучення зменшують

ефективність дезодорування. На нашому інтервалі досліджень лише тривалість дезодорування має екстремум у точці $X_2 = 16.3$, збільшення інших факторів призводить до поліпшення результату дезодорування, але наявність квадратичних значень всіх факторів вказує на наявність екстремумів функцій, які знаходяться поза діапазоном досліджень. З точки зору визначення раціональних умов дезодорування соняшникової олії було вирішено звужити інтервали варіювання – для кількості етилового спирту – 2%, для кількості сірчаної кислоти – 0,05 %. Одержана функція досягає мінімуму в точці:

$$X_1 = 2,00; X_2 = 16,30; X_3 = 0,05.$$

Мінімальне значення відгуку при цьому $Y = - 1.16$.

Таким чином оптимальними умовами НТД соняшникової олії є наступні: кількість етилового спирту – 2 %, тривалість реакції – 16,3 хв., кількість сірчаної кислоти (концентрація 98%-ї) – 0,05 %, температура – 90 °С.

Експериментальні точки №№ 17-20 (табл. 5.2) не брали участь у побудові поліному, а були одержані для перевірки відповідності одержаного рівняння (5.1) експериментальним даним. Валідація моделі дає середньоквадратичне відхилення 0,068.

Результати зміни сенсорних характеристик олії до та після проведення низькотемпературного дезодорування наведено на рис. 5.1.

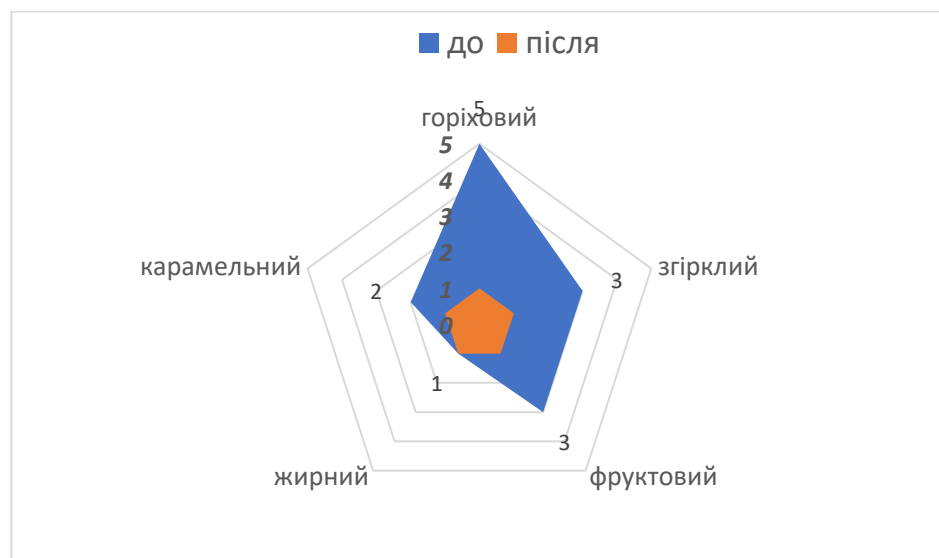


Рисунок 5.1 – Зміна інтенсивності та профілю запаху соняшникової олії в результаті НТД

Таким чином в результаті НТД соняшникової олії характерні для неї відтінки запаху та смаку (горіх, фруктові, жирні, карамельні) зникають, олія знеособлюється. Інтенсивність аромату також відповідає зразкам дезодорованої за традиційним способом соняшникової олії. Дезодоровані зразки олії зберігались впродовж двох місяців за температури 5 °С в закритих склянках. Не спостерігалось реверсії запаху та смаку зразків.

З інших летких речовин з низькими порогами сприйняття соняшникова олія містить помітні кількості оцтової кислоти [222], 1-октен-3-ол (табл. 1.8). Температури їх кипіння в нормальних умовах є меншими за 140 °С, тобто під час вилучення залишків летких під зниженим тиском вони видаляються.

5.2. Дослідження НТД соняшникової олії

Були встановлені якісні показники соняшникової олії нерафінованої гідратованої до та після проведення НТД (табл. 5.3). До етапу НТД відноситься також промивання до нейтрального рН (від кислотного каталізатору) и відгонка залишків води та спирту (методика за п. 2.8.1.1).

Таблиця 5.3 – Якісні показники соняшникової олії до та після проведення НТД

Назва показника	Якісні показники олії до НТД	Якісні показники олії після НТД
Кислотне число, мг КОН/г	1,42 ± 0,25	1,39 ± 0,17
Пероксидне число, ммоль ^{1/2} О/кг	4,5 ± 0,12	2,2 ± 0,08
Анізидинове число	1,8 ± 0,18	2,0 ± 0,29
ТОТОХ	10,80	6,46
Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	0,065 ± 0,0074	0,063 ± 0,0065
Масова частка вологи та летких речовин, %	0,10 ± 0,05	0,13 ± 0,15
Масова частка нежирових домішок, %	Відсутність	Відсутність
Колірне число, мг йоду	15	15
Смак та запах	Притаманні олії соняшниковій без стороннього запаху, присмаку та гіркоти	Смак знеособленої олії, без запаху

Проведення НТД не впливає негативно на якісні показники соняшникової олії. Спостерігається зменшення значення ПЧ. Імовірно, гідропероксиди руйнуються під впливом сірчаної кислоти з утворенням вторинних продуктів окиснення, для соняшникової олії характерно утворення перш за все альдегідів.

За зміною вмісту альдегідів було вирішено слідкувати за допомогою анізидинового числа. Через 10 хвилин проведення реакції (в умовах попередньої деаерації та продування інертним газом для запобігання окиснення олії) АЧ зменшилось з 2,06 до 1,31. При збільшенні тривалості реакції значення АЧ падає несуттєво (до 1,19 через 40 хв). Таким чином спосіб НТД також можна розглядати як спосіб стабілізації жирів щодо окиснювального псування. З метою більш ретельного дослідження вивчалась кінетика зміни ПЧ соняшникової олії попередньо окисненої з початковим вмістом гідропероксидів у 39,1 моль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг (рис. 5.2). Окиснення гідратованої соняшникової олії проводили шляхом її зберігання при доступі кисню повітря та сонця впродовж 6 місяців. Зразок зберігався у лабораторії при температурі навколишнього середовища.

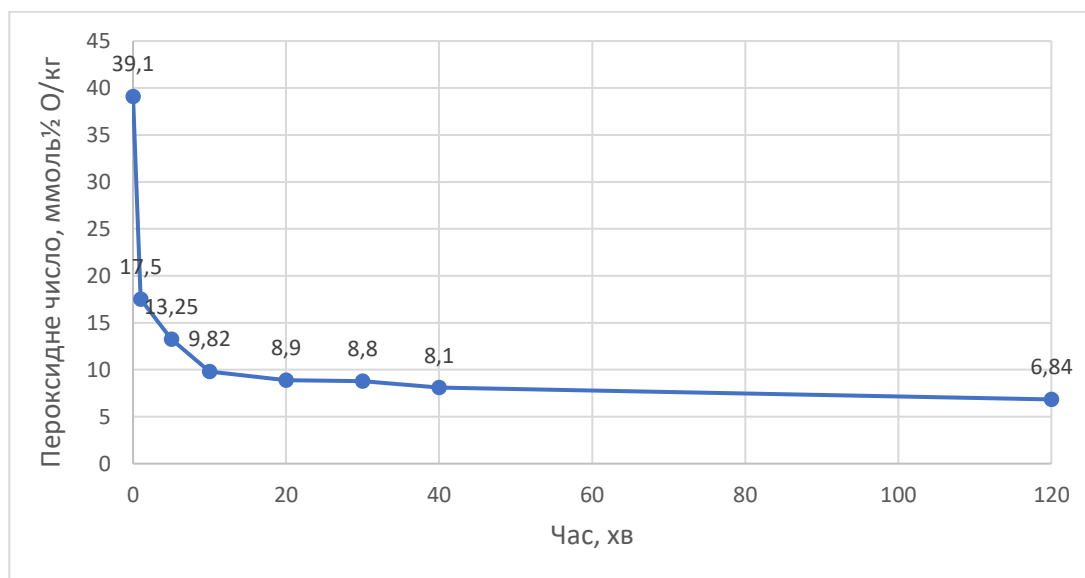


Рисунок 5.2 – Кінетика ПЧ соняшникової олії в ході проведення реакції утворення ацеталей

Як результат маємо різке зниження пероксидного числа вже при проведенні 5-ти хвилинного дезодорування. При цьому повністю відновлюються сенсорні характеристики олії (рис. 5.3).

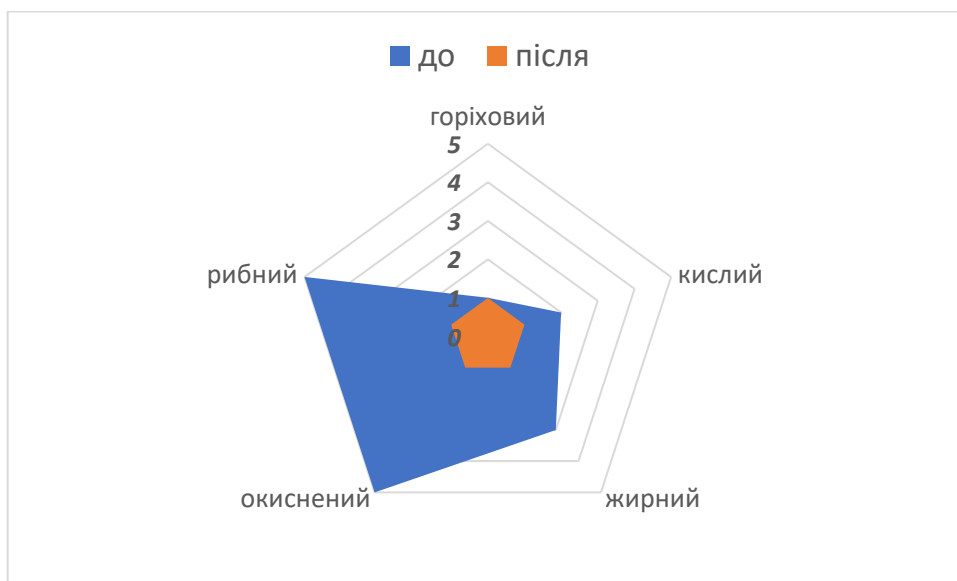


Рисунок 5.3 – Сенсорні характеристики окисненої соняшникової олії до та після проведення НТД

Таким чином НТД є одночасно ефективним методом відновлення сенсорних характеристик жирів та зменшення в них вмісту продуктів окиснення.

3-MCPD-ефіри та ефіри гліцидолу, проблематика токсичності яких та специфіка утворення була розкрита у розділах 1.3.1.3, 1.3.1.4, утворюються також в під впливом високих температур дезодорування. В умовах НТД вони не повинні утворюватися взагалі. Для підтвердження цього ствердження експериментально визначений вміст 3-MCPDE і GE у гідратованій соняшниковій олії та в ній після проведення НТД. Результати наведені у табл. 5.4. Для соняшникової дезодорованої олії характерним є рівень вмісту суми MCPD- ефірів у 520 мкг/кг та ефірів гліцидолу у 400 мкг/кг (табл. 1.7).

Вміст 3-MCPD-ефірів та гліцидилових ефірів у олії після НТД є нижчим за межу виявлення. Таким чином розроблений спосіб дезодорування можна рекомендувати і як спосіб одержання дезодорованих жирів, вільних від 3-MCPD-ефірів та гліцидилових ефірів, що сьогодні є актуальною задачею. Однак на відміну від інших численних досліджень щодо зменшення вмісту 3-MCPDE і GE, де вдається досягнути лише часткового зниження їх концентрації [60-72] в дезодорованих жирах, при застосуванні НТД не відбувається утворення цих токсичних компонентів жирів взагалі.

Таблиця 5.4 – Дослідження вмісту 3-MCPD ефірів, ефірів гліцидилових в соняшниковій олії до та після проведення НТД

№ 1(олія соняшникова гідратована)

Масова частка 3-моноклорпропандіолу (3-МХПД), мкг/кг		менше (<100)	± 30	ISO 18363-1:2015 (модифікований)
Масова частка ефірів гліцидилових жирних кислот в перерахунку на гліцидол, мкг/кг	не більше 1000*	менше (<100)	± 30	ISO 18363-1:2015 (модифікований)

№ 2(олія дезодорована за низькотемпературним методом)

Масова частка 3-моноклорпропандіолу (3-МХПД), мкг/кг		менше (<100)	± 30	ISO 18363-1:2015 (модифікований)
Масова частка ефірів гліцидилових жирних кислот в перерахунку на гліцидол, мкг/кг	не більше 1000*	менше (<100)	± 30	ISO 18363-1:2015 (модифікований)

Дезодорована соняшникова олія, як правило, містить більшу за соєву та ріпакову кількість MCPD-E та GE, деяка частина зразків перевищує ліміт за вимогами [40], тобто більше 1250 мкг/кг суми 2- та 3- MCPD-ефірів та більше 1000 мкг/кг ефірів гліцидилових (табл. 1.7). Тому використання методу дезодорування, який не приводить до утворення цих токсичних сполучень, є особливо актуальним для соняшникової олії.

5.3. Дослідження НТД соєвої, лляної, гірчиної олій

З метою дослідження впливу НТД на інші за соняшкову олію рослинні жири, були обрані також поширені в Україні соєва, лляна, гірчишна. Ці види олій містять суттєво більші за соняшкову кількості летких сполучень та в перелік сполучень з низькими порогами сприйняття входять не лише альдегіди і кетони, а й низькомолекулярні кислоти, вуглеводні тощо [97, 104].

Зразки гідратованих нерафінованих соєвої, гірчичної, лляної олій підвергались низькотемпературному дезодоруванню за методикою, наведеною у п. 2.8.1.1. Сенсорні характеристики досліджувались за методикою, наведеною у п. 2.8.1.3. Результати, наведені у табл. 5.5 свідчать про ефект часткового дезодорування для

зразків соєвої та гірчиної олії – смак за запах повністю змінювались. Запах лляної олії повністю зникав.

Відсутність ефекту повного знеособлення смаку та запаху соєвої і гірчиної олій, імовірно, пов'язане з суттєво більшою кількістю летких сполучень в них, їх більш різноманітним складом, наявністю окрім альдегідів та кетонів помітних кількостей вуглеводнів, кислот, спиртів тощо [97, 104].

Таблиця 5.5 – Результати НТД рослинних жирів

Олія	Умови НТД	Результат – сенсорні характеристики одержаної олії
Лляна нерафінована гідратована	5 % етилового спирту (96 %-го);	Запах лляної олії неможливо ідентифікувати, знеособлена олія
Соєва нерафінована гідратована	0,2% сірчаної кислоти (98 %-ї), температура	Інтенсивність запаху суттєво зменшилась та профіль запаху змінився. Олію неможливо було ідентифікувати. Аромат гарбузових кіточок, та фруктовий аромат
Гірчична нерафінована гідратована	реакції – 90 °С, тривалість – 20 хв.	Інтенсивність запаху та профіль запаху суттєво змінились. Олію неможливо було ідентифікувати. Аромат огірків та зелені

Досліджувалась можливість дезодорування рослинних олій харчовими поліолами в присутності сірчаної кислоти. Також перевірялась відносна ефективність щодо проведення НТД спиртами з різною кількістю ОН-груп. У всіх дослідах використовували 5 % поліолу, 0,5 % сірчаної кислоти (конц. 98 %). Експерименти проводились при застосуванні гліцерину, ксиліту та сорбіту.

Зниження ефективності обробки спостерігалось з ростом кількості ОН-груп в спиртах, що, імовірно, пов'язане з ускладненням проходження реакції по стехіометричним причинам. Дослідження інших одноатомних спиртів з метою дезодорування олій було вирішено не проводити, так як найбільш безпечною харчовою рідиною серед них є етиловий спирт.

Тип кислотного каталізатору впливає на глибину, швидкість проходження реакції з утворенням ацеталей (кеталей) [223]. З метою пошуку найліпшого каталізатору були задіяні декілька кислот, результати наведені в табл. 5.6.

Результати дезодорування зі всіма кислотами окрім концентрованої сірчаної слід вважати незадовільними. Експерименти були повторені з використанням гідратованої соняшникової олії. Результат був аналогічним. Застосування сірчаної кислоти для зміни сенсорних характеристик жирів слід вважати перспективним і це вказує на напрямок подальших досліджень.

Таблиця 5.6 – Дослідження впливу різних кислот як каталізаторів НТД лляної олії

Кислота	Кількість, %	Результат
Сірчана, 98 %-ва	0,5	Смак та запах лляної олії не ідентифікується
Алкілбензолсульфокислота (АБСК)	0,5	Запах лляної олії неможливо було ідентифікувати, але був присутній сторонній аромат
Лимонна кислота	0,5	Запах та смак лляної олії можливо було ідентифікувати. Але інтенсивність запаху зменшилася
Цеоліт	0,5	Запах та смак лляної олії можливо було ідентифікувати. Але інтенсивність запаху зменшилася

5.3.1. Дослідження особливості реакції між альдегідами та етанолом

Такий вагомий параметр процесу НТД як його тривалість було вирішено вивчити окремо більш ретельно, ніж це було зроблено в п. 5.2 та 5.3 на прикладі зміни сенсорних характеристик лляної олії. Результати кінетики НТД наведено на рис. 5.6.

Згідно з даними рис. 5.4 раціональною тривалістю низькотемпературного дезодорування лляної олії є 10 хв.



Рисунок 5.4 – Вплив тривалості НТД на зміну сенсорних характеристик лляної олії нерафінованої гідратованої; шкала, де 1 - повне знеособлення олії, 5 – смак за запах нерафінованої олії

Реакція низькотемпературного дезодорування з соєвою та гірчичними оліями проводилась більший за 20 хв. час з метою досягнення стану повної відсутності смаку та запаху. Результати наведено на рис. 5.5. Повного знеособлення смаку та запаху так і не вдалося досягти. Але суттєво зменшується інтенсивність та профілі смаку та запаху (у відповідності з даними табл. 5.5), час реакції доцільно скоротити до 10 хв.



Рисунок 5.5 – Вплив тривалості НТД на зміну сенсорних характеристик соєвої та гірчичної олій нерафінованих гідратованих; шкала, де 1 - повне знеособлення олії, 5 – смак за запах нерафінованої олії

Реакція утворення ацеталей може бути зворотною в присутності води [222]. Тому для її відведення в реакційній посуд у всіх зазначених вище експериментах додавали безводний сульфат магнію. Необхідно встановити, як присутність води і в яких концентраціях впливає на результат НТД. Основними джерелами води в реакційній суміші є власне олія та етиловий спирт – використовувався 96 %-вий етанол. Тому було вирішено також дослідити ефективність реакції при застосуванні абсолютного 99,8 %-го етанолу та олії з різним вмістом води. Результати наведено у табл. 5.7. Досліджувались зразки лляної олії, у всіх зразках використовували 5 % етилового спирту, 0,1 % сірчаної кислоти (конц.98 %), температура реакції – 90 °С, тривалість – 10 хв, безводний сульфат магнію не застосовувався. Вміст води визначався висушуванням наважки до постійної маси (в умовах паралельного дослід). Вміст води в лляній олії – $0,20 \pm 0,15$ %.

Таблиця 5.7 – Встановлення впливу води на ефективність НТД

Умови проведення реакції	Заг. вміст води в реакційній суміші, % до олії	Сенсорний результат
Етиловий спирт 96 %-вий	$0,22 \pm 0,19$	Смак та запах не ідентифікується. Дезодорована олія
Етиловий спирт 96 %-вий + 0,5 % води	$0,73 \pm 0,25$	Смак та запах не ідентифікується. Дезодорована олія
Етиловий спирт 96 %-вий + 1 % води	$1,25 \pm 0,07$	Смак та запах не ідентифікується. Однак інтенсивність запаху вища за інші зразки лляної олії після НТД
Етиловий спирт 96 %-вий + 1,5 % води	$1,79 \pm 0,09$	Трохи відчувається смак та запах нерафінованої лляної олії
Етиловий спирт 96 %-вий + 2 % води	$2,25 \pm 0,20$	Смак та запах нерафінованої лляної олії відчувається, хоча інтенсивність суттєво зменшена
Етиловий спирт 96 %-вий + 5 % води	$5,20 \pm 0,26$	Помітне відчуття запаху та смаку лляної олії. Їх інтенсивність дещо менша порівняно з нерафінованою олією
Етиловий спирт 99,8 %-вий	$0,20 \pm 0,12$	Смак та запах не ідентифікується. Дезодорована олія

З даних табл. 5.7 можна зробити висновок, що присутність води в реакційній суміші в кількості, більшій за 1,25 % призводить до погіршення результатів НТД. Доцільно проводити процес НТД при вмісті води $< 1\%$, що відповідає вимогам діючих НД до гідратованої нерафінованої олії. Також не має необхідності застосовувати абсолютований етиловий спирт, внесена з 96 %-вим етанолом вода не впливає помітно на результат НТД.

5.3.2. Дослідження зміни сенсорних характеристик рослинних жирів під впливом НТД

Як вже зазначалось зразки нерафінованої лляної олії в результаті НТД повністю знеособлюють свій смак та запах.

Встановлювався сенсорний профіль лляної олії до проведення НТД та після. Розроблена для лляної олії сенсорна панель включала наступні дескриптори: зелений, кислий, фруктовий, прогірклий, земляний. Найбільш інтенсивними були земляний та прогірклий дескриптори (4 бали з 5, рис. 5.6). НТД проводили за методикою, наведеною у п. 2.8.1. В результаті всі зразки відповідали смаку та запаху дезодорованої знеособленої олії, ледь відчувалися прогірклий та земляний присмаки (не запах) – рис. 5.6.

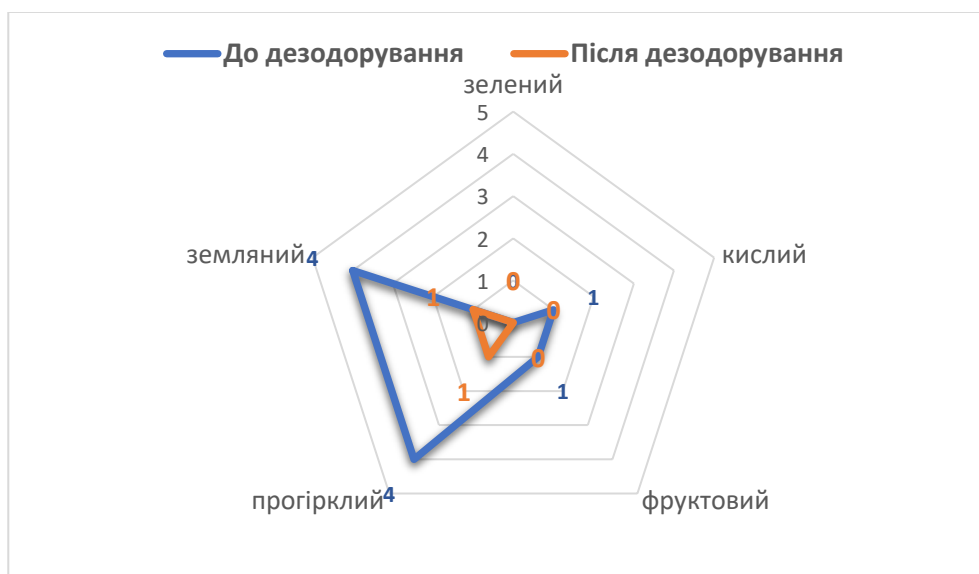


Рисунок 5.6 – Результати зміни сенсорних характеристик лляної олії після НТД

Важливо, що лляна олія втрачає характерні для неї нотки згіркнення (як і окиснена соняшникова), імовірно, внаслідок суттєвого зниження вмісту альдегідів та інших вторинних продуктів окиснення в процесі НТД.

Свіжі гідратовані соєва та гірчична олії, які також піддавались обробці НТД продемонстрували ефект часткового дезодорування. Смак та запах після НТД повністю змінились, олії неможливо було ідентифікувати. Деякі характерні для них аромати та присмаки зникли, інші більш інтенсивне «розкрилися».

Усі аналізовані зразки олій порівнювали між собою стосовно всіх використаних атрибутів запаху. Сенсорний аналіз виявив значну диференціацію в профілі запаху різних олій до та після хімічного дезодорування. Для описання змін сенсорних характеристик олій та для їх порівняння була розроблена єдина сенсорна панель. Основними запахами дескрипторами, відповідальними за диференціацію, були наступні: зелений, кислий, фруктовий, прогірклий, земляний.

Смак та запах нерафінованої соєвої олій, як відомо, є інтенсивним. Після проведення НТД її сенсорні характеристики повністю змінилися (рис. 5.7). Головними замість земляного стали фруктовий та зелений аромат та присмаки. На думку всіх учасників дегустаційної комісії смак та запах соєвої олії стали приємними, його можна використовувати як салатну олію або олію в складі соусів.

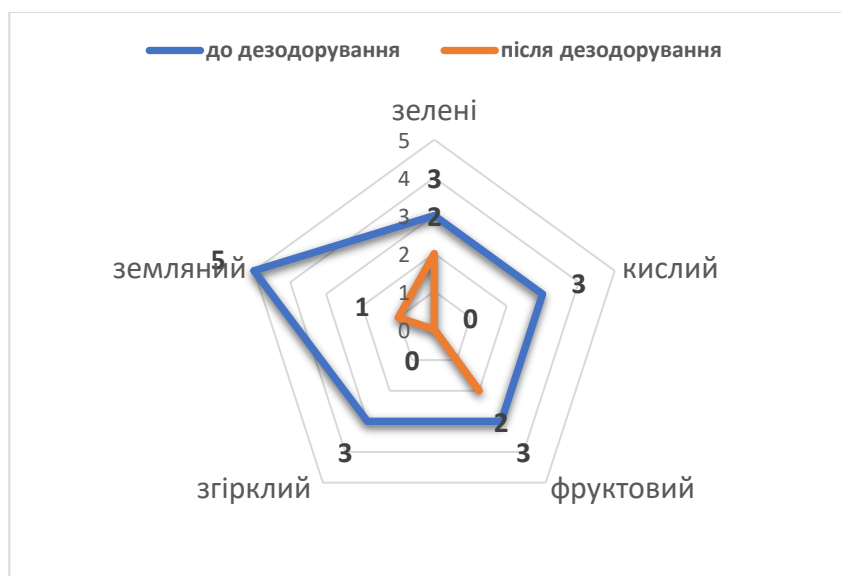


Рисунок 5.7 – Результати зміни сенсорних характеристик соєвої олії після проведення НТД

За квітковий та жирних аромати, які залишались в соєвій олії відповідає наявність 3-пентанон, 1-пентен-3-ол, 2-пентен-1-ол [225], тобто низькомолекулярні спирти, які, імовірно, в знижених концентраціях, але залишилися в соєвій олії після проведення НТД.

Гірчична нерафінована гідратована олія характеризувалась теж інтенсивним смаком та ароматом, але іншим сенсорним профілем з превалюванням зеленого, земляного, а також дещо кислого та прогірклого запаху та смаку (рис. 5.8).

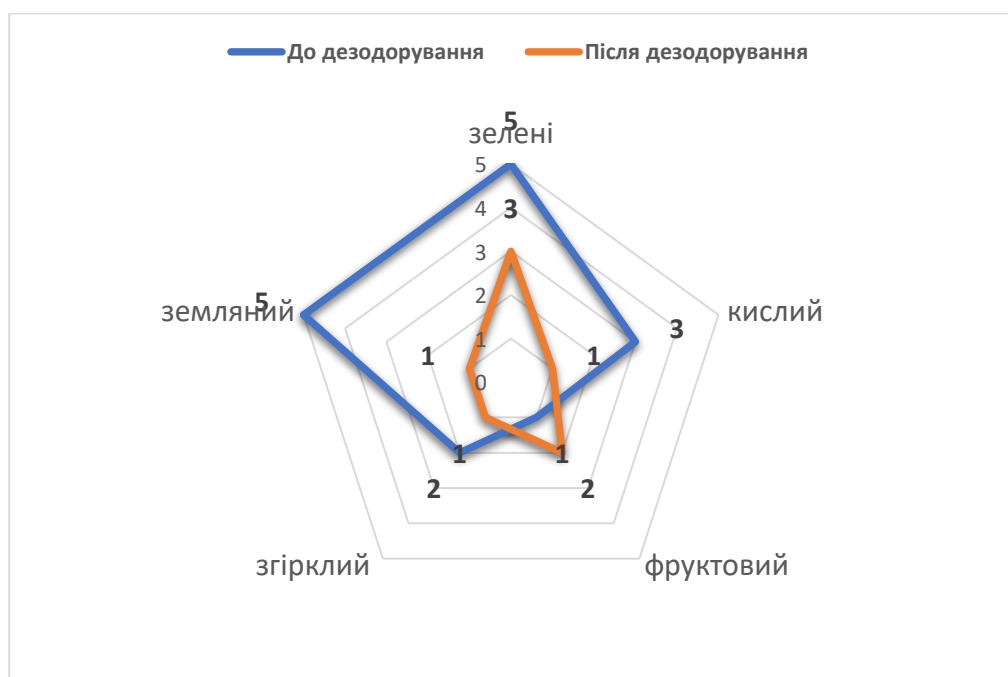


Рисунок 5.8 – Результати зміни сенсорних характеристик гірчичної олії після проведення НТД

Після проведення НТД гірчична олія втрачала повністю характерний для неї «земляний» присмак та запах, відкривалися «зелені» ноти, домінуючим ставав смак та запах огірка. За аромат огірка відповідає наявність у кількостях, вищих за поріг сприйняття одного з найбільш поширених альдегідів рослинних олій 2-ноненаля [225]. Знову ж такі, всі учасники дегустаційної комісії відмічали позитивні зміни смаку та запаху гірчичної олії після проведення НТД і рекомендували її застосування у складі соусів, як салатну олію тощо.

5.4. Дослідження впливу НТД на вміст продуктів окиснення та інші показники олій

Вплив НТД на розпад пероксидів (рис. 5.2) та рівні вторинних продуктів окиснення потребує більш ретельного дослідження. В табл. 5.8 результати зміни вмісту первинних продуктів окиснення в досліджених оліях до та після проведення реакції НТД. Всі зразки були гідратовані та висушені під зниженим тиском перед проведенням НТД, час проведення реакції НТД – 10 хв.

Таблиця 5.8 – Дослідження зміни ПЧ рослинних жирів до та після НТД

Зразки олій	ПЧ до НТД, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}/\text{кг}$	ПЧ після НТД, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}/\text{кг}$
Соняшникова олія	$4,51 \pm 0,12$	$2,23 \pm 0,08$
Соняшникова олія окиснена	$39,10 \pm 0,35$	$9,06 \pm 0,23$
Гірчична	$5,27 \pm 0,10$	$3,50 \pm 0,05$
Лляна	$9,85 \pm 0,11$	$4,36 \pm 0,07$
Соєва № 1	$8,12 \pm 0,15$	$6,01 \pm 0,09$
Соєва окиснена	$30,55 \pm 0,26$	$8,76 \pm 0,18$

У всіх зразках спостерігається ефект суттєвого зменшення вмісту гідропероксидів. Чим більше було накопичено в зразку гідропероксидів, тим цей ефект є більш помітним.

Скоріше за все ефект помітного зниження ПЧ пов'язаний з використанням концентрованої кислоти. Навіть при невеликих кількостях кислот відбувається ефект руйнування гідропероксидів на її молекулах [142]. Важливо, що у зразках окиснених олій (табл. 5.8 зразки соняшникової та соєвої олій), які відчувались як згіркнені, спостерігався ефект відновлення смаку та запаху, відчуття згіркненої олії зникало. Як відомо, гідроперокси не впливають на прояву відчуття згіркнення, основний вклад у погіршення сенсорних характеристик окиснених жирів вносять альдегіди [100]. Тобто скоріше за все зникнення відчуття згіркнення після проведення НТД також пов'язане з реакціями утворення ацеталей або кетаналей.

Однак суттєве зменшення вмісту гідропероксидів в жирах (табл. 5.9) можливе лише з утворенням з них вторинних продуктів окиснення, перш за все альдегідів, гідропероксиди з олій нікуди не «зникають» [145, 146]. Тобто необхідно встановити кінетику перетворень альдегідів в результаті проведення НТД. За зміною вмісту альдегідів було вирішено слідкувати за допомогою анізидинового числа (АЧ).

Було визначене АЧ соняшникової олії (рис. 5.9), дезодорованої за описаними вище умовами та такої ж олії, обробленої так само (температура, час, промивання від залишків кислоти, вилучення залишків летких в умовах зниженого тиску тощо) в присутності лише кислоти (руйнує гідропероксиди), але без етанолу. Необхідність дослідження останнього зразку пояснюється температурою проведення НТД – 90 °С, тривалість реакції – 15 хв. При такій температурі проходять реакції окиснення, які можуть призвести і до збільшення АЧ.

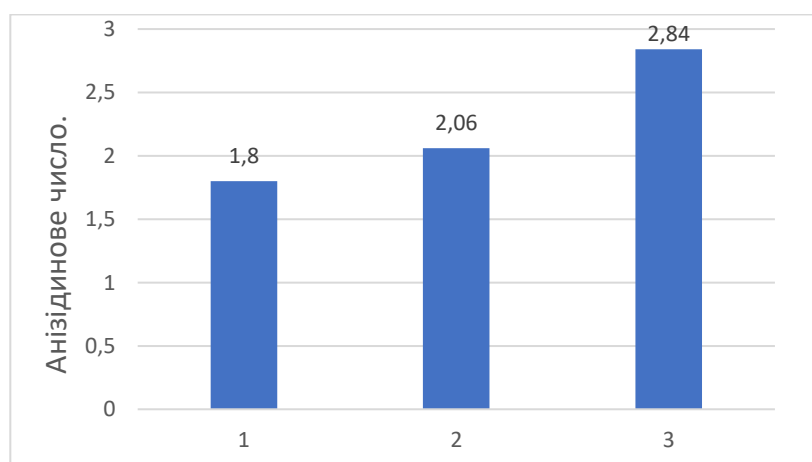


Рисунок 5.9 – Зміна АЧ в результаті НТД, де 1 – соняшникова олія нерафінована гідратована, 2 – олія після проведення НТД, 3 – олія, оброблена в тих же умовах, що і 2, але без етанолу

Зростання значення АЧ після проведення НТД пояснюється переходом частини зруйнованих гідропероксидів в альдегіди (ПЧ цього зразку зменшилося з 4,5 до 2,2 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг). Різниця між значеннями АЧ для зразків 2 і 3 пояснюється переходом частини альдегідів середньої та високої молекулярної маси у ацеталі – зразок 2 (тобто вони характеризуються досить високими температурами кипіння, не відганяються в процесі вилучення летких речовин після проведення НТД, а

залишаються в оліях). Однак слід зазначити, що леткі речовини олій представлені речовинами низької молекулярної маси – менше 300 о.а.м. [39], такі низькомолекулярні альдегіди імовірно за все взагалі не ідентифікуються при визначенні АЧ. Також точність методики визначення АЧ є низькою, все вказує на необхідність додаткових досліджень.

З метою більш ретельного дослідження вивчалась кінетика зміни АЧ в зразку з високим вмістом продуктів окиснення – була використана окиснена соняшникова олія (п. 2.8.1.2). Кінетика руйнування гідропероксидів цієї олії в ході реакції НТД на рис. 5.4, кінетика альдегідів – на рис. 5.10.

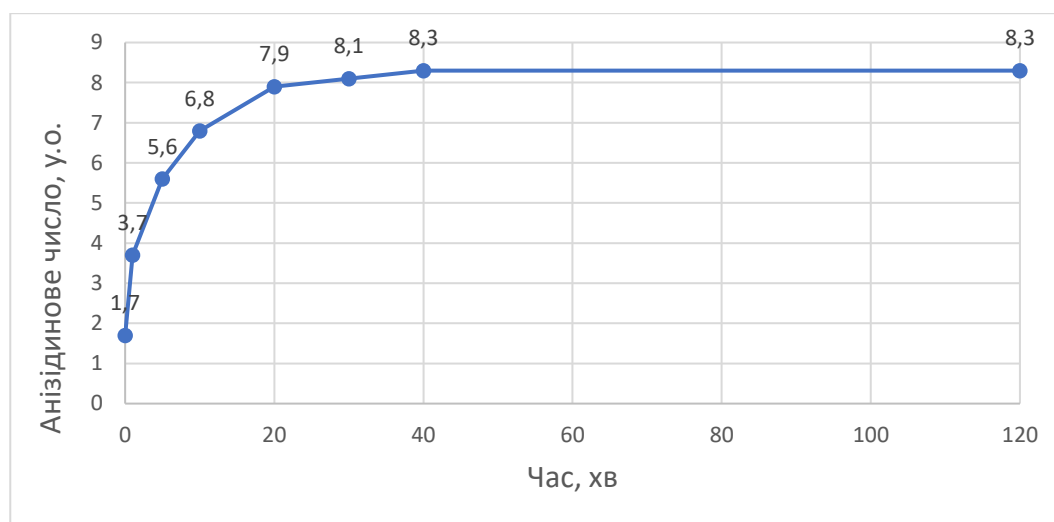


Рисунок 5.10 – Кінетика зміни АЧ в ході НТД окисненої соняшникової олії

Бачимо кореляцію між часовими відрізками зниженням ПЧ на рис. 5.2 та збільшенням АЧ на рис. 5.10.

Для підтвердження утворення суттєво більших кількостей альдегідів в умовах відсутності реакції утворення ацеталей слідкували за кінетикою зміни АЧ зразку окисненої соняшникової олії, обробленої в тих же умовах НТД, що і на рис. 5.10, але без етилового спирту (рис. 5.11).

Помітно більші значення АЧ спостерігаються у відсутності етилового спирту. Різницю можна пояснити утворенням ацеталей в присутності етилового спирту.

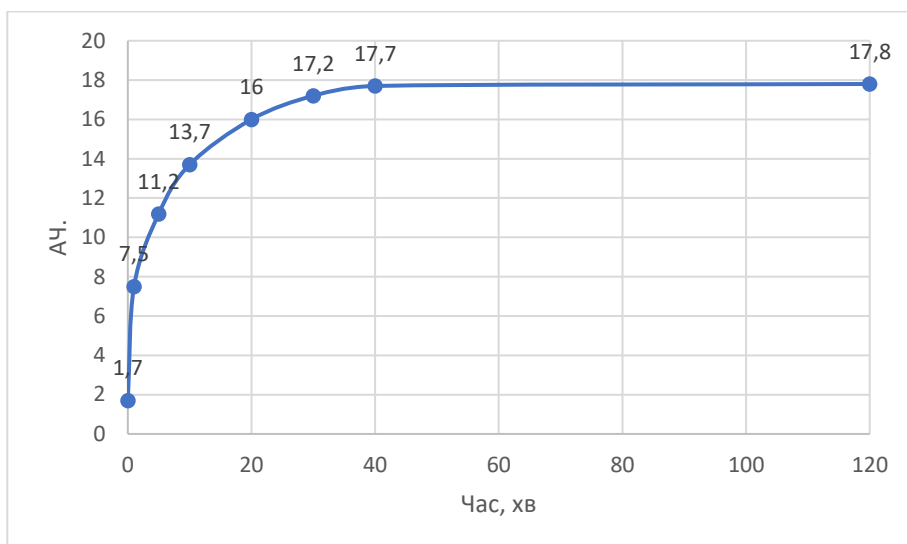


Рисунок 5.11 – Кінетика зміни АЧ в ході НТД окисненої соняшникової олії у відсутності етанолу

Опираючись на результати (рис. 5.11) НТД доцільно проводити після деареатора для запобігання присутності розчиненого кисню в олії та попередження процесів окиснення. Проводити НТД необхідно в атмосфері інертного газу, використовуючи оптимальні режими: температура – 90 °С, тривалість – 10 хв. при активному перемішуванні. Як інертний газ використовували азот (чистота 99,99 %, методика у п. 2.8.1.1, який подавали до реакційної посудини через скляний барботер на дні). Результати такої обробки наведено на рис. 5.12 та у табл. 5.10.

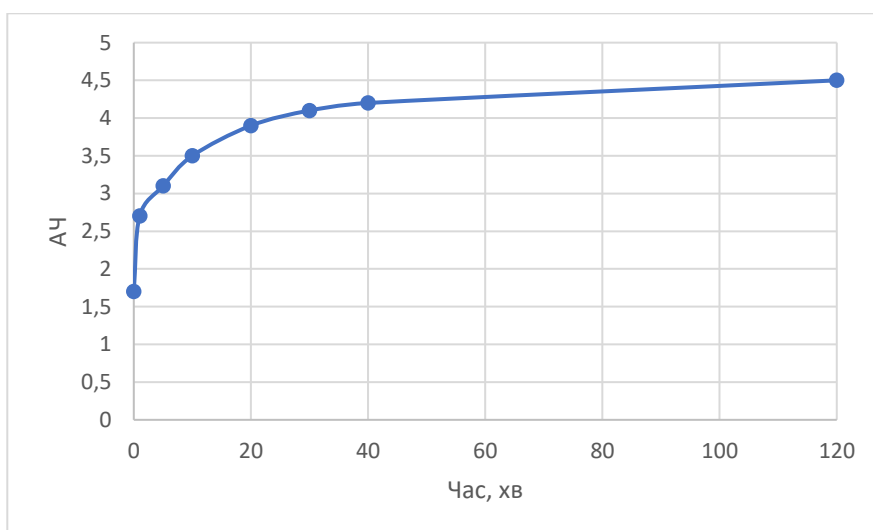


Рисунок 5.12 – Кінетика зміни АЧ в ході НТД окисненої соняшникової олії в присутності етанолу, кислоти в атмосфері інертного газу (азоту)

Таким чином у відсутності кисню в процесі утворення ацеталей окиснення зразку з накопиченням альдегідів відбувається значно менш інтенсивне. Результат через 10 хв. окиснення: АЧ=3,5, задовольняє якісним вимогам до рослинних жирів. Також помітно менші значення вмісту альдегідів після обробки олії етанолом (рис. 5.10 та 5.12) порівняно з даними без етанолу (рис. 5.11) можна пояснити високою спорідненістю етилового спирту з продуктами розкладання гідропероксиду, такими як альдегіди, кетони, і вуглеводні [224], тобто етиловий спирт екстрагує частину цих речовин.

Результати зміни ПЧ, АЧ та загального числа ТОТОХ після проведення НТД в умовах відсутності розчиненого кисню для соняшникової, соєвої та гірчиної олії наведено у табл. 5.9. Зниження ПЧ відбувається для всіх зразків (неокиснені олії з ПЧ в межах вимог НД) приблизно вдвічі, ріст АЧ в 1,1-2,0 рази та зниження ТОТОХ на 40 % (соняшникова олія), на 35 % (гірчична олія) та на 31 % (соєва олія). Одержані результати ще раз доводять позитивний вплив НТД на окисний стан жирів.

Таблиця 5.9 – Зміна окисного статусу рослинних жирів в результаті проведення НТД в атмосфері інертного газу

Зразки олій	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O /кг		АЧ		ТОТОХ	
	До НТД	Після НТД	До НТД	Після НТД	До НТД	Після НТД
Соняшникова	4,54	2,18	1,8	2,1	10,88	6,46
Гірчична	5,27	2,34	1,5	3,1	12,04	7,78
Соєва	8,12	4,65	3,0	3,9	19,25	13,20

5.5. Обговорення результатів НТД та його застосування в рафінуванні

Звісно, стадія НТД не може замінити весь цикл рафінування. Однак вона його, вочевидь, принципово змінює. Стадію гідратування необхідно проводити перед стадією НТД внаслідок негативного впливу температури дезодорування та наступного випаровування летких на якісні характеристики фосфоліпідів та олії.

Відомо, що фосфоліпіди при підвищених температурах схильні до реакції меланоїдиноутворення, та будуть забарвлювати олії і вносити нові запахи в їх сенсорну характеристику. Після гідратування необхідно висушування олії через негативний вплив, що оказує вода на кінетику реакцій утворення ацеталей та кеталей.

Стадію нейтралізації можна проводити як перед НТД, так і після нього. На рис. 5.13 стадія нейтралізування стоїть після НТД, внаслідок відсутності необхідності відмивання від залишків кислотного каталізатору та відгонки залишків води та спирту перед проведенням нейтралізування.

Стадія адсорбційного очищення є обов'язковою для проведення в сучасних циклах рафінування через позитивний вклад на характеристики якості олій. В зміненому присутністю низькотемпературного дезодорування циклі рафінування її доцільно проводити останньою. Однак інколи вибілюючі землі привносять в рослинні жири нові неприємні органолептичні характеристики, у такому випадку НТД слід проводити після стадії адсорбційного очищення. Блок-схема послідовності стадій рафінування наведена на рис. 5.13.

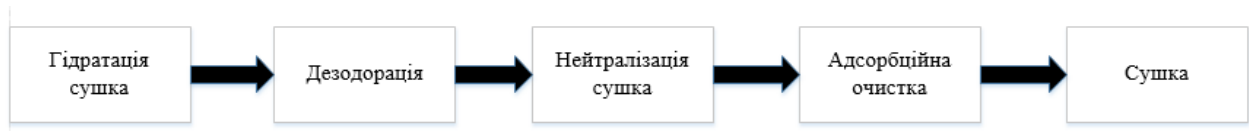


Рисунок 5.13 – Запропонована послідовність стадій рафінування соняшникової олії при впровадженні НТД

Доцільно проводити НТД після деареатора через негативний вплив розчиненого у олії кисню на процеси її окиснення. Соняшникова олія нерафінована пресою була рафінована за схемою на рис. 5.13. Методика проведення всіх стадій рафінування наведена у п.2.8.2. Встановлювались показники якості соняшникової олії рафінованої дезодорованої (табл. 5.10).

Таблиця 5.10 – Якісні показники соняшникової олії до та після проведення циклу рафінування з впровадженням НТД

Назва показника	Якісні показники олії соняшникової нерафінованої	Якісні показники олії рафінованої дезодорованої
Кислотне число, мг КОН/г	1,5 ± 0,20	0,19 ± 0,10
Пероксидне число, ммоль ^{1/2} О/кг	4,8 ± 0,14	1,1 ± 0,06
Масова частка фосфоровмісних речовин, % у перерахунку на стеароолеолецитин	0,72 ± 0,012	0,085 ± 0,005
Масова частка вологи та летучих речовин, %	0,27 ± 0,08	0,08 ± 0,17
Масова частка нежирових домішок, %	0,08	Відсутність
Колірне число, мг йоду	15	12
Смак та запах	Притаманні олії соняшниковій без стороннього запаху, присмаку та гіркоти	Смак знеособленої олії, без запаху

Всі показники якості дезодорованої олії знаходяться в межах вимог НД (ДСТУ 4492:2017. Олія соняшникова. Технічні умови). Єдине виключення – колірне число. Через відсутність термічного руйнування пігментів, яке відбувається під час традиційного високотемпературного дезодорування, колірне число дезодорованої за НТД соняшникової олії дорівнює значенню для вибіленої олії.

На основі одержаних в ході дослідження результатів НТД соняшникової, соєвої, лляної, гірчичної олій можна сформулювати загальні рекомендації щодо застосування НТД у промисловості (табл. 5.11).

Такий важливий ефект, притаманний дезодорованим жирам як реверсія запаху також досліджувався. Зразки олій після проведення НТД зберігалися впродовж 2 місяців в закритих скляних посудинах за температури 4 °С. Жодного повернення смаку або запаху, притаманних нерафінованим оліям не спостерігалось впродовж всього строку зберігання. Сенсорні дослідження проводились при температурі 25 °С.

Таблиця 5.11 – Раціональні умови проведення НТД

Параметр	Раціональні умови
Кількість етилового спирту 96 %-го	1 – 2 %
Кількість каталізатору – сірчаної кислоти 98 %-ї	0,03 – 0,05 %
Тривалість НТД	10 – 20 хв.
Вимоги до жиру перед проведенням НТД	Гідратований жир зі вмістом вологи < 1 %
Водна промивка після НТД	+
Відгонка залишків водно-спиртової суміші	+
Температура відгонки	120 – 140 °C
Остаточний тиск під час відгонки	3 – 5 мПа

Якщо виразити загальний вміст летких речовин за 100 %, то з них в соняшниковій олії альдегідів міститься приблизно 40 – 45 %. Для інших рослинних жирів відсоток вмісту альдегідів менший [223], наприклад для соєвої та гірчиної, з чим, імовірно, і пов'язаний ефект лише часткового дезодорування цих олій після проведення НТД.

При використанні розробленого методу можливо також одержувати салатні олії зі зміненими сенсорними характеристиками. Так, соєва нерафінована олія, яка не є органолептично привабливою для вітчизняних споживачів, після НТД повністю змінює смак та запах (з'являються «фруктові» присмаки, зникають «земляні», «прогірклі» присмаки). В гірчиній олії з'являються присмаки «огірків», «зелені», інтенсивність смаку та аромату суттєво зменшується, тобто одержані олії можна застосовувати в кулінарії і в частково нерафінованому (після НТД) вигляді. Така зміна сенсорних характеристик нерафінованих соєвої та гірчиної олій була високо оцінена членами дегустаційної комісії.

Також слід зазначити, що вилучена в ході висушування під зниженим тиском після проведення НТД суміш містить помітні кількості ацеталей, які можна концентрувати та використовувати як джерело додаткового прибутку. Ацеталі застосовують в ароматичній промисловості [224]. Також їх можна змішувати з дизельним паливом як добавку для збереження або підвищення цетанового числа палива [225] тощо.

5.6. Низькотемпературне дезодорування риб'ячого жиру

Для риб'ячого жиру бутаналь, гесаналь, нонаналь, ундеканаль, 2-нонаналь, 2-нонанон, ундеканаль, 2-ундеканон є основними леткими сполуками (табл. 1.10), вони надають йому риб'ячого, трав'яного, земляного, квіткового запаху тощо [112], три кетони (2-гептанон, 2-октанон, 2-деканон) містяться в риб'ячому жирі в кількостях, вищих за пороги сприйняття [111], додаючи йому фруктовий, мильний, солодкий, смажений аромат. Тому, як зазначалось в розділі 1.3.2.2 не дивлячись на те, що загальний вміст альдегідів у цьому виді жирів становить близько 13 % від інших летких, низькими порогами сприйняття володіють саме альдегіди та деякі кетони риб'ячого жиру. Тобто існує висока імовірність суттєвого впливу на запах цього жиру за допомогою розробленого способу низькотемпературного дезодорування.

Як спирт для проведення реакції утворення ацеталей та кеталей вирішено було застосовувати лише етиловий. Інші одноатомні спирти (пропанол-2, метанол тощо) більш токсичні за харчовий етиловий спирт. Багатоатомні харчові спирти (гліцерин, сорбіт тощо) за попередніми дослідженнями показали суттєво гірший ефект щодо дезодорування жирів.

З метою встановлення раціональних умов НТД була проведена серія досліджень. Був проведений активний експеримент з 3 факторами варіювання. Відгук – сенсорний результат дезодорування за 5-ти бальною шкалою, де 1 – повне знеособлення смаку та запаху риб'ячого жиру, 5 – характерний для сирого риб'ячого жиру смак та запах без змін. Інтервали варіювання: кількість етилового спирту (X_1) – від 1 до 20 %, тривалість реакції – від 1 до 30 хвилин, температура дезодорування – від 70 до 90 °C. У всіх зразках була присутня концентрована сірчана кислота (98 %-ва) в кількості 0,03 %. В ході попередніх досліджень була встановлена необхідність присутності сильної кислоти, а сірчана виявилась найбільш ефективною з досліджених. У відсутності кислотного каталізатору ефект дезодорування риб'ячого жиру не відбувається при будь-яких умовах.

Дослідження проводилось за методикою, наведеною у п. 2.8.4 зі зразком риб'ячого жиру № 1 («Omega 3,6,9»). Результати наведено у табл. 5.12.

Таблиця 5.12 – Результати активного експерименту з НТД риб'ячого жиру

№ досл.	Кількість спирту X_1 , %	Тривалість НТД X_2 , хв	Температура НТД X_3 , °C	Результат експерименту, Y , бал	
1	10	20	90	1,0	1,0
2	1	20	90	1,9	2,1
3	1	30	90	2,0	2,0
4	5	10	90	1,0	1,0
5	5	10	80	5,0	4,6
6	5	10	70	5,0	5,0
7	10	20	70	4,7	4,9
8	20	20	70	4,8	4,6
9	3	20	90	1,0	1,0
10	3	10	90	1,2	1,0
11	2	10	90	1,3	1,1
12	4	8	90	1,0	1,0
13	3	5	90	1,1	1,1
14	3	15	90	1,0	1,0
15	10	20	80	4,9	4,5
16	2	20	90	1,1	1,1
17	15	20	70	4,7	4,9

В результаті обробки експериментальних даних одержали наступний поліном:

$$Y = -93,8 - 0,901 * X_1 + 0,378 * X_2 + 2,68 * X_3 - 0,005 * X_1 * X_2 + 0,009 * X_1 * X_3 - 0,004 * X_2 * X_3 + 0,012 * X_1^2 + 0,001 * X_2^2 - 0,018 * X_3^2 \quad (5.2)$$

Квадрат коефіцієнту кореляції рівняння $R^2 = 0,87$.

Отримана функція досягає мінімуму в наступній точці:

$$X_1 = 5; X_2 = 7,24; X_3 = 90.$$

Мінімальне значення відгуку в цьому випадку $Y = 0,26$.

Таким чином, раціональними умовами низькотемпературного дезодорування є: кількість етилового спирту – 5 %, час реакції – 7,24 хв., температура дезодорування – 90 °C, концентрована сірчана кислота у кількості 0,03 %.

З метою валідації моделі були одержані нові експериментальні результати НТД (табл. 5.13), одержані розрахункові значення у цих же точках за поліномом 5.2 наведено у останній колонці табл. 5.13.

Таблиця 5.13 – Результати валідації поліному 5.2

№ досл.	Кількість спирту X_1 , %	Тривалість НТД X_2 , хв	Температура НТД X_3 , °C	Результат експерименту, Y , бал	Розрахований відповідно регресії 5.2 результат, Y , бал
1	10	10	70	4,67	4,8
2	4	15	90	1,62	1,6
3	2	15	90	1,81	1,8
4	1	15	90	1,94	2,0

Валідація моделі дає середньоквадратичне відхилення 0,072.

Результати зміни сенсорних характеристик риб'ячого жиру після дезодорації за певних раціональних умов наведені на рис. 5.14.

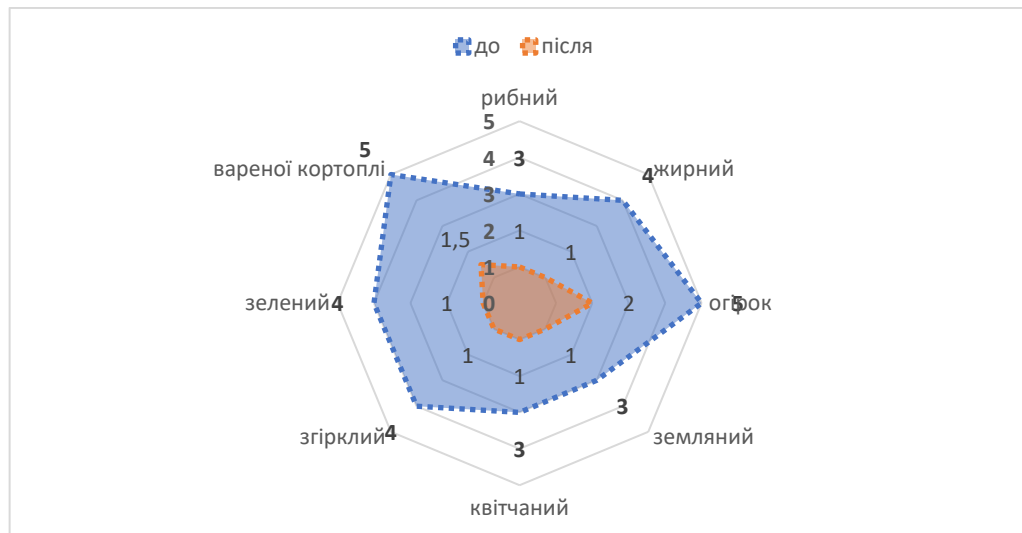


Рисунок 5.14 – Зміна інтенсивності та профілю запаху риб'ячого жиру до та після проведення НТД

Інтенсивність смаку та запаху риб'ячого жиру після проведення НТД різко зменшилася (від 3,4,5 балів до 1-1,5). Риб'ячий жир неможливо було ідентифікувати. Повністю зникли такі насичені відтінки, як згіркнений (за нього відповідає присутність вище за поріг сприйняття 2,4-гептадієналю), рибний, жирний та квітковий (їх створюють 3-пентанон 1-пентен-3-ол 2-пентен-1-ол) [17]. Залишились ледь помітні відтінки запаху та смаку огірка (2-нонаналь) та вареної картоплі (гептаналь), що пов'язано, імовірно, з низькими порогами сприйняття цих летких.

Дегустаційна комісія високо оцінила дезодорований риб'ячий жир, його смак та аромат були ледь помітними та приємними та прийшла до висновку про можливість включення такого дезодорованого риб'ячого жиру в харчові продукти і напої. Також слід зазначити, що вилучена в ході висушування під зниженим тиском після проведення НТД суміш містить спирт та ацеталі, суміш характеризується приємним ароматом та її можливо використати як джерело додаткового прибутку. Ацеталі застосовують в ароматичній промисловості [224]. Результати встановлення впливу НТД на якісні показники риб'ячого жиру наведено у табл. 5.14. Сьогодні в ЄС не нормується вміст гідропероксидів та альдегідів у риб'ячих жирах. Діє критерій 60 мг загального леткого основного азоту (TVB-N)/100 г для цілої риби. Однак по оцінкам EFSA він не має наукової бази, хоча і ліпше використовувати значення ПЧ та АЧ [226].

Таблиця 5.14 – Якісні показники риб'ячого жиру до та після проведення НТД

Якісні показники рафінованого риб'ячого жиру	Риб'ячий жир № 1 (до НТД)	Риб'ячий жир № 1 після НТД	Стандартні вимоги [229]
Волога, %	$0,5 \pm 0,35$	$0,41 \pm 0,41$	< 1
Колір	Жовтий	Жовтий	<3.0 червоний, 30 жовтий
Механічні домішки, %	0.12	0.03	<0.05
Пероксидне число, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	6.32 ± 0.11	3,22	<10
Вільні жирні кислоти, % (перер. на олеїнову кислоту)	1,21	1,25	<0,10
Анізидинове число	12,22	13,45	<20
Смак та запах	Притаманний риб'ячому жиру	Дезодорований жир	М'який

З даних табл. 5.14 можна зробити висновок про відсутність погіршення якісних показників зразків риб'ячого жиру після проведення НТД. Кислотне число після промивки практично дорівнює вихідному. Не змінюється колір. Звісно, одержаний риб'ячий жир є дезодорованим, але не повністю рафінованим. Для його повної

відповідності вимогам до рафінованих дезодорованих риб'ячих жирів необхідно проводити нейтралізування та адсорбційне очищення.

Розроблений спосіб НТД слід проводити після адсорбційного очищення, тому що в ході цього процесу гідропероксиди руйнуються на молекулах відбільної землі з утворенням альдегідів і можливо погіршення сенсорних характеристик риб'ячого жиру, яке мінімізує сенсорний ефект запропонованого методу дезодорування. Коли адсорбційне очищення не впливає негативно на жир, дезодорування доцільно проводити після стадії гідратування і перед нейтралізуванням, при цьому жир не треба додатково промивати від залишків кислотного каталізатору – він буде нейтралізований на стадії нейтралізування, сушку також проводять після цієї стадії.

В табл. 5.15 наведені результати зміни ПЧ та АЧ на зразках окисненого риб'ячого жиру в результаті проведення НТД.

Таблиця 5.15 – Показники окисненості риб'ячого жиру до та після проведення НТД

Зразок риб'ячого жиру	ПЧ, мг $\frac{1}{2}$ O/кг до НТД	ПЧ, мг $\frac{1}{2}$ O/кг після НТД	АЧ до НТД	АЧ після НТД	ТОТОХ до НТД	ТОТОХ після НТД
1	2,3 $\pm$ 0.05	1,29 $\pm$ 0.04	3,43 $\pm$ 0.15	2,36 $\pm$ 0.21	8,03	4,94
2	2,01 $\pm$ 0.08	1,15 $\pm$ 0.04	11,05 $\pm$ 0.38	8,65 $\pm$ 0.18	15,07	10,95
3	6,32 $\pm$ 0.11	3,22 $\pm$ 0.07	12,22 $\pm$ 0.41	10,45 $\pm$ 0.33	24,86	16,89

Зразок № 1 – «Omega 3,6,9», «Adrien Gagnon», Canada. Зразок № 2 – «Риб'ячий жир дитячий», ТОВ ВТФ ФАРМАКОМ, Україна. Зразок № 3 O.L.KAR був придбаний у ветеринарній аптеці. Всі вони помітно відрізнялись за значеннями показників якості.

У всіх досліджених зразках риб'ячого жиру, як і в зразках рослинних жирів спостерігається зменшення ПЧ. Для визначення того, яка кількість альдегідів утворилася б без проходження реакції переведення їх у ацеталі була проведена обробка зразків жиру у тих саме умовах, але без етилового спирту (лише в присутності кислотного каталізатору), тобто підтверджувались результати

попереднього дослідження соняшникової олії (рис. 5.12-5.15). Результати наведено на рис. 5.15.

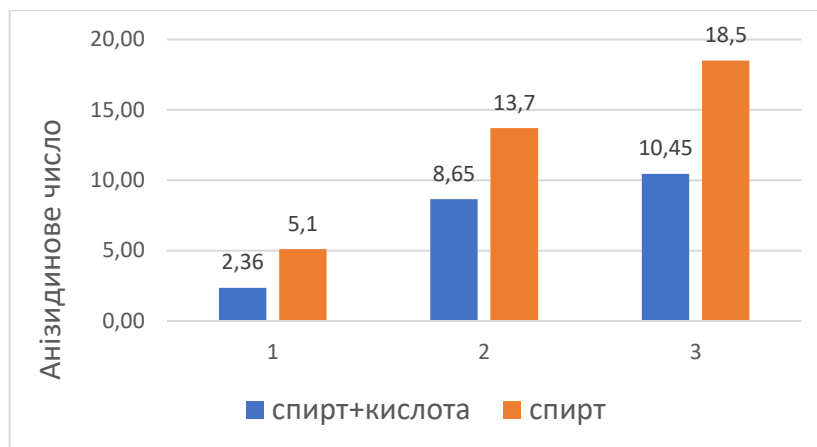


Рисунок 5.15 – Зміна АЧ в результаті реакції утворення ацеталей (етанол+сірчана кислота) та лише під впливом сірчаної кислоти (0,03 %), де 1,2,3 – зразки риб'ячого жиру

Різницю у значеннях АЧ риб'ячих жирів після дезодорування (на рис. 5.15 три сині гістограми) порівняно з обробкою лише кислотою (жовті гістограми) можна пояснити перетвореннями альдегідів за реакціями з утворенням ацеталей. В цих реакціях можуть брати участь альдегіди, що вже знаходились в риб'ячому жирі, ті, що утворились в процесі окиснення жиру і ті, що з'явилися при руйнуванні гідропероксидів. Взагалі слід зазначити, що всі одержані зразки поліпшили свій окисний стан (значення числа ТOTOX, табл. 5.15).

Риб'ячий жир через високий вміст поліненасичених жирних кислот легко піддається автоокисненню [226]. Також смак та запах згіркненого риб'ячого жиру дуже неприємний, характерним для нього є можливість погіршення сенсорних характеристик навіть при низьких рівнях окиснення [227]. Монографія щодо окисного стану риб'ячих жирів GOED [228] припускає, що ПЧ має бути менше 5 ммоль%О/кг, АЧ менше 20 і ТOTOX нижче 26, щоб кінцевий продукт був прийнятною якості [229]. Більшість з альдегідів риб'ячого жиру (табл. 1.10) генерується в процесі автоокиснення ліпідів [230]. Тому з огляду на дані табл. 5.15 була поставлена задача

дослідити можливість відновлення вже окисненого риб'ячого жиру за допомогою розробленого способу.

Зразки попередньо окисненого дезодорованого риб'ячого жиру (п. 2.8.5) характеризувались наступними сенсорними недоліками: згіркнення (максимальний рівень – 5), рибний запах (максимальний рівень – 5). Один зразок попередньо окиснювався (№ 4), ще один дезодорований зразок (№ 5) зберігався при доступі кисню повітря при температурі навколишнього середовища два місяці, з чим пов'язане високе значення його пероксидного числа (при підвищених температурах (наприклад, 90 °C) пероксиди руйнуються).

Зразки оброблялись за визначеними вище раціональними умовами. Важливо, що зразки були попередньо деаеровані, а реакція утворення ацеталей та кеталей проходила в атмосфері інертного газу для запобігання процесам окиснення. Результати зміни показників окиснення наведені у табл. 5.16, результати органолептичної оцінки – на рис. 5.16.

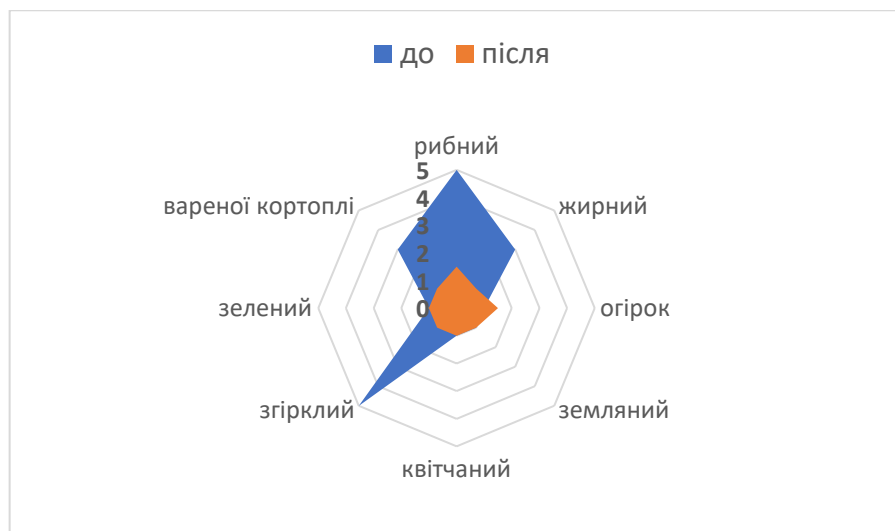


Рисунок 5.16 – Зміна профілю запаху окисненого риб'ячого жиру після обробки етиловим спиртом та кислотою

Після обробки НТД відчуття згіркнення зразків окиснених риб'ячих жирів повністю зникли. Інтенсивність інших смаків та запахів також суттєво зменшилася. Залишився квітковий відтінок та трохи більше розкрився запах та смак огірка (імовірно в результаті неповного виведення альдегідів). Смак та запах

«регенерованих» риб'ячих жирів був приємний, дорівнював органолептичним характеристикам свіжого жиру. Зразок № 4 – окиснений риб'ячий жир № 1. Зразок № 5 – окиснений риб'ячий жир № 3. Методика у п. 2.8.2.2.

Таблиця 5.16 – Показники окисненого риб'ячого жиру до та після НТД

Зразок окисненого риб'ячого жиру	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг до обробки	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг після обробки	АЧ до обробки	АЧ після обробки	ТОТОХ до обробки	ТОТОХ після обробки
4	18,10 $\pm$ 0.05	4,39 $\pm$ 0.09	18,87 $\pm$ 0.21	15,26 $\pm$ 0.30	55,07	24,04
5	81,45 $\pm$ 0.12	8,74 $\pm$ 0.11	9,22 $\pm$ 0.15	11,65 $\pm$ 0.18	172,12	29,13

З метою більш детального дослідження впливу запропонованого методу дезодорування на продукти окиснення досліджувалась кінетика зміни вмісту в окисненому зразку гідропероксидів (рис. 5.17).

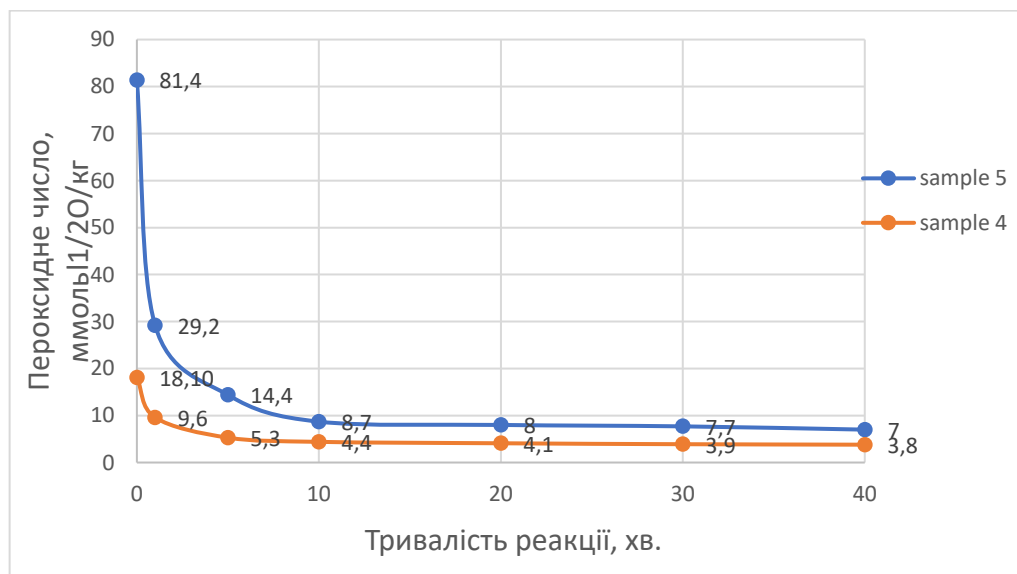


Рисунок 5.17 – Кінетика ПЧ в окисненому риб'ячому жирі під впливом умов НТД

Крива кінетики ПЧ зразку 5 пояснюється його високим початковим ПЧ (81,45 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг), пероксиди руйнуються з утворенням помітних кількостей альдегідів, більша частина яких, однак, вступає в реакцію з утворенням ацеталей.

З огляду на результати кінетики зміни вмісту продуктів окиснення підтверджується доцільність застосування визначеного раціональний час обробки риба'ячого жиру етиловим спиртом в присутності кислотного каталізатору 10 хв. Суттєве зменшення накопичених продуктів окиснення в цьому процесі робить його цікавим не лише для проведення дезодорування, але й як метод відновлення якісних показників риба'ячого жиру, подовження його строку зберігання тощо.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Підтверджена концепція можливості низькотемпературного дезодорування жирів як результату хімічних перетворень основних одоруючих компонентів жирів.

Доведена можливість повного дезодорування соняшникової олії в результаті застосування низькотемпературного дезодорування (НТД). За даними факторного експерименту одержана регресія, що описує вплив параметрів НТД на дезодорування соняшникової олії: $Y = 8.64 - 4.09 \cdot X_1 - 6.95 \cdot X_2 - 1.24 \cdot X_3 + 0.045 \cdot X_1^2 + 0.021 \cdot X_2^2 + 95.5 \cdot X_3^2 + 0.008 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0.820 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0.403 \cdot X_2 \cdot X_3$, $R^2 = 0,74$. Одержана функція досягає мінімуму в точці: кількість етилового спирту $X_1 = 2,0$ %; час реакції $X_2 = 16,3$ хв; кількість сірчаної кислоти (концентрована, 98%-ва) $X_3 = 0,05$ %, що відповідає оптимальним параметрам НТД соняшникової олії.

Доведена можливість повного дезодорування лляної олії та визначені оптимальні умови цього процесу: час реакції – 10 хв., температура дезодорування – 90 °С, концентрована сірчаної кислоти (98%-ї) – 0,03 %.

Доведена можливість повного дезодорування риба'ячого жиру. Одержана регресія, яка описує вплив факторів НТД на його знеособлення: $Y = -93,8 - 0,901 \cdot X_1 + 0,378 \cdot X_2 + 2,68 \cdot X_3 - 0,005 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,009 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,004 \cdot X_2 \cdot X_3 + 0,012 \cdot X_1^2 + 0,001 \cdot X_2^2 - 0,018 \cdot X_3^2$. Квадрат коефіцієнту кореляції рівняння $R^2 = 0,89$. Отримана функція досягає мінімуму в наступній точці: кількість етилового спирту $X_1 = 5$ %; час реакції $X_2 = 7,24$ хв.; температура реакції $X_3 = 90$. Використовувалась концентрована сірчана кислота у кількості 0,03 %. Ці умови відповідають оптимальним параметрам НТД риба'ячого жиру.

Смак та запах одержаних за НТД соняшникової, лляної олій, риб'ячого жиру відповідає вимогам до дезодорованих жирів. Також не спостерігається реверсія запаху.

Експериментально доведено, що при температурах, нижчих за 90 °С, повного ефекту дезодорування вказаних жирів не відбувається. Спостерігається зниження інтенсивності аромату та смаку жирів, при чому, чим нижче температура НТД, тим меншим є цей ефект. Також не відбувається повного знеособлення олій при використанні як каталізаторів інших за сірчану кислоту сильних кислот.

Експериментально доведено, що повного ефекту знеособлення смаку та запаху соєвої та гірчичної олій під впливом НТД не відбувається, однак в результаті НТД суттєво зменшується інтенсивність запаху цих жирів та повністю змінюються їх сенсорні профілі. В соєвій олії з'являються «фруктові» присмаки, зникають «земляні», «прогірклі» присмаки. В гірчичній олії з'являються присмаки «огірків», «зелені», інтенсивність смаку та аромату суттєво зменшується. Така зміна сенсорних характеристик нерафінованих соєвої та гірчичної олій була високо оцінена членами дегустаційної комісії, пропонується їх використання як салатних олій.

Доведено, що ефект дезодорування рослинних жирів під впливом НТД не пов'язаний або не повністю пов'язаний лише з екстрагуванням одоручих жирів етиловим спиртом: не спостерігався ефект дезодорування при обробці рослинних жирів етанолом (ацетоном) у відсутності кислотного каталізатору. Було помічено лише зниження інтенсивності смаку та запаху.

Дослідження можливості НТД харчових жирів поліолами показало, що зі збільшенням кількості ОН-груп ефективність спиртів щодо знеособлення жирів зменшується (від гліцерину до сорбіту).

Присутність води в реакції утворення ацеталей/кетаналей змінює рівновагу в бік зворотної реакції (утворення альдегідів/кетонів). Доведено, що присутність води в реакційній суміші в кількості, більшій за 1,25 % призводить до погіршення результатів НТД. Доцільно проводити процес НТД при вмісті води < 1 %, що відповідає вимогам діючих НД до гідратованої нерафінованої олії. Також не має

необхідності застосовувати абсолютований етиловий спирт, внесена з 96 %-вим етанолом вода не впливає помітно на результат НТД.

В результаті проведення НТД не відбувається утворення 3-МСПД-ефірів та гліцидилових ефірів: їхній вміст в соняшниковій олії після проведення НТД є меншим за межу виявлення, тобто <100 мкг/кг.

При використанні нового методу НТД не відбувається погіршення якісних показників жиру. Всі показники якості дезодорованих в ході НТД олій знаходяться в межах вимог НД. Єдине виключення – колірне число. Через відсутність термічного руйнування пігментів, яке відбувається під час традиційного високотемпературного дезодорування, колірне число дезодорованих за НТД олій дорівнює значенню для вибілених олій.

Експериментально доведено, що НТД можна також застосовувати як метод зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах. В ході НТД відбувається суттєве зменшення вмісту в них гідропероксидів (з 39 до 7 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг для окисненої соняшnikової олії або з 81 до 7 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг для окисненого риб'ячого жиру). Доведено, що не всі гідроперокси перетворюються на альдегіди (що характерне для стадії адсорбційного очищення, наприклад). Більша частина альдегідів бере участь у реакції з етиловим спиртом і виводиться зі складу жирів. Таким чином у всіх досліджених зразках жирів після проведення НТД не лише зменшується вміст каталізаторів окиснення – гідропероксидів, а й помітно зменшуються значення числа ТOTOX (з 10,8 до 6,5 для зразку неокисненої соняшnikової олії). Також результаті проведення НТД зникає згіркнений смак та аромат окиснених жирів.

Список опублікованих матеріалів за темою розділу 5 – [231-234].

РОЗДІЛ 6

ЗАХИСТ ЖИРІВ ВІД ОКИСНОГО ПСУВАННЯ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ АНТИОКСИДАНТІВ З РОСЛИН

Найбільш простим та поширеним способом гальмування швидкості окиснення жирів є введення до їхнього складу додаткових антиоксидантів (розділ 1.5.4). Актуальним представляється дослідження в наступних напрямках:

- визначення ефективних параметрів вилучення АО з рослинної сировини;
- пошук натуральних високоефективних АО з дешевих рослинних джерел, доступних в Україні, розроблення методики порівняння різних досліджених АО за їх ефективністю;
- встановлення антиоксидантної активності (АОА) вилучених АО;
- дослідження методів підвищення ефективності вилучення рослинних АО;
- пошук синергетичних ефектів між АО різних типів;
- дослідження методу використання гідрофільних АО в технологіях жирів;
- дослідження доцільності та ефективності використання одержаних рослинних АО в технологіях жирів.

6.1. Дослідження доцільності застосування водно-спиртових сумішей для екстрагування АО та встановлення оптимальних умов цього процесу

В дослідженнях було вирішено як розчинники використовувати лише доступні біорозчинники – етиловий спирт та воду. Результати досліджень по визначенню оптимального співвідношення розчинників у водно-спиртовій суміші з метою вилучення максимальної кількості АО на прикладі АО з кори дубу та календули наведено у табл. 6.1. Як результат вилучення АО розглядалась загальна кількість екстрагованих речовин та технологічний ефект від застосування екстрактів – досліджувався вплив на кінетику окиснення соняшникової олії.

Методика екстрагування АО наведена у п. 2.10.1, гідромодуль дорівнював 3:1, екстрагування відбувалось при температурі $(45 \pm 5)^\circ\text{C}$ впродовж двох годин.

Таблиця 6.1 – Результати екстрагування АО з кори дубу та календули та їх вплив на кінетику окиснення соняшникової олії

Співвідношення вода:етанол 96 %об.	Кількість сухих речовин у екстракті кори дубу, %	Кількість сухих речовин у екстракті календули %	Період індукції соняшникової олії (2 % екстракту кори дубу), с	Період індукції соняшникової олії (2 % екстракту календули), с
1) вода:етанол=50:50	1,57 ± 0,14	4,12 ± 0,28	2350 ± 30	2490 ± 40
2) вода:етанол=40:60	1,95 ± 0,42	5,14 ± 0,34	2460 ± 50	2580 ± 40
3) вода:етанол=30:70	2,30 ± 0,35	5,02 ± 0,29	2510 ± 50	2550 ± 50
4) вода:етанол=20:80	2,27 ± 0,21	4,45 ± 0,33	2370 ± 40	2410 ± 60

Найліпшим співвідношенням розчинників є вода:етанол=30:70 для кори дубу та вода:етанол=40:60 для календули (співвідношення вода:етанол=40:60 та 30:70 для календули показали практично однаковий результат). Спостерігається кореляція між виходом екстрактивних речовин та довжиною періоду індукції. Тобто, не дивлячись на те, що екстрагуються, звісно, не лише АО, таким критерієм як кількість сухих речовин в екстракті, можна користуватися для визначення ефективності вилучення АО. Кінетика окиснення соняшникової олії досліджувалась прискореним методом при 70 °C в умовах ініційованого окиснення (методика у п. 2.11.1). Результати наведено на рис. 6.1, період індукції соняшникової олії склав 1320 с. По закінченню періоду індукції жир швидко накопичує суттєві кількості продуктів окиснення і вже не відповідає вимогам до харчових продуктів [235]. Тому саме дослідження тривалості періоду індукції може відповісти на питання ефективності внесених АО тощо. Використовувався також ініціатор окиснення – АІБН для прискорення окиснення зразків (застосовувався в однаковій кількості для всіх зразків).

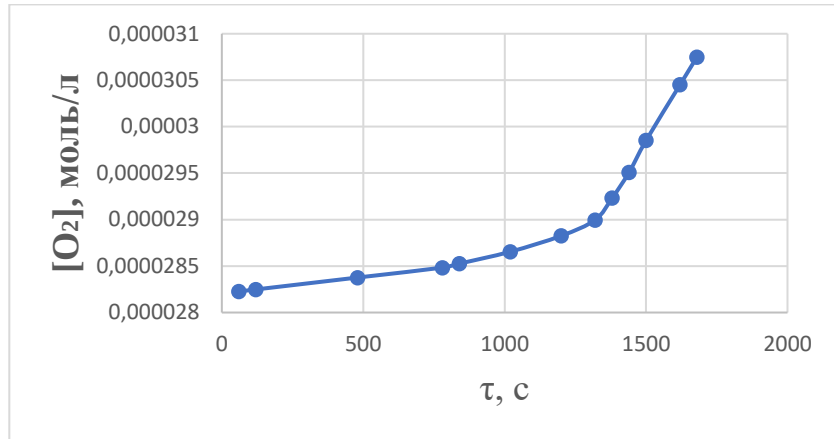


Рисунок 6.1 – Кінетика окиснення соняшникової олії рафінованої дезодорованої при температурі дослідження 70 °С та кількості АІБН $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

При внесенні одержаних АО в соняшкову олію, її період індукції суттєво подовжується (рис. 6.2). Зразки, одержані при співвідношенні вода:етанол=40:60 при введенні у кількості 2 % збільшили її період індукції: екстракт кори дубу - до 2460 с, екстракт калини – до 2580 с (рис. 6.2). Результати визначення впливу екстрактів, одержаних при інших співвідношеннях розчинників на кінетику окиснення соняшникової олії наведено у табл. 6.1.

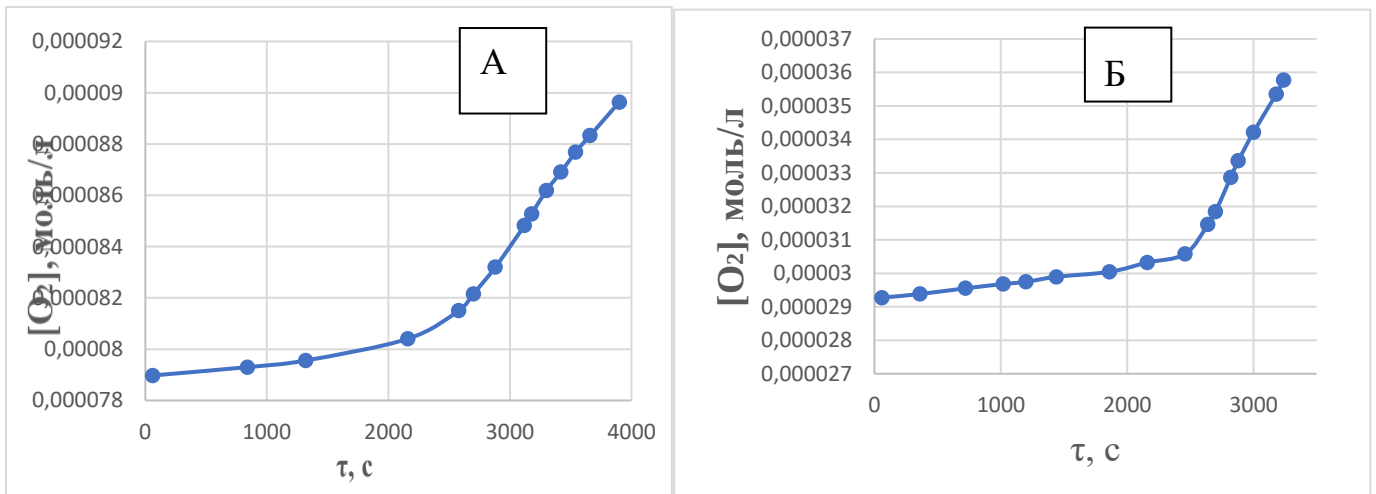


Рисунок 6.2 – Кінетика окиснення соняшникової олії з 2 % екстракту кори календули (А), 2 % екстракту кори дубу при температурі дослідження 70 °С та кількості АІБН $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Таке суттєве подовження періоду індукції свідчить про ефективність АО, а

також про доцільність застосування водно-спиртових сумішей для одержання АО з рослинної сировини.

З метою визначення оптимальних умов вилучення АО з рослинної сировини водно-спиртовими сумішами досліджувалось екстрагування АО з інших рослинних джерел – картопляної шкірки, лушпиння цибулі, кісточок та шкірки томатів. Перспективність використання деяких відходів агропромислового комплексу як джерел одержання доступних та ефективних АО розглянута у розділі 1.5.4.2.

Як бажаний результат екстрагування оцінювали максимальну кількість екстрагованих речовин. Факторами, які розглядалися були обрані концентрація етанолу в суміші розчинників (етанол-вода) та тривалість екстрагування. Гідромодуль дорівнював 1:5 по відношенню до висушеної та подрібненої сировини. Було вирішено не варіювати у дослідженні гідромодуль, тому що при більш низькому вмісті розчиннику (за попередніми дослідженнями) при екстрагуванні, наприклад, календули відбувається зменшення виходу екстрактивних речовин, а збільшення кількості розчиннику не призводить до суттєвого збільшення їхнього виходу:

- 1) гідромодуль 1:3 (вода:етанол=30:70), вихід екстрактивних речовин календули 3,85 % по відношенню до наважки;
- 2) гідромодуль 1:4, вихід екстрактивних речовин календули 4,30 %.
- 3) гідромодуль 1:5, вихід екстрактивних речовин календули 5,02 %.
- 4) гідромодуль 1:6, вихід екстрактивних речовин календули 5,23 %.

Температура екстрагування – 50 °С. Більш висока температура не застосовувались через деструктивні для фенольних сполучень процеси, які при цьому починають відбуватися в помірних кількостях. Методика наведена у п. 2.10.2. Результати активного експерименту у вигляді рівнянь регресії наведено у табл. 6.2.

В результаті досліджень і на основі попередніх досліджень припустили, що залежність від тривалості екстракції є логарифмічною, а залежність від концентрації етилового спирту в суміші розчинників квадратичною (можлива наявність екстремуму).

Таблиця 6.2 – Результати активного експерименту з екстрагування АО з рослинної сировини водно-спиртовими розчинами

Сировина	Інтервали варіювання		Y- результат (кількість вилучених речовин, % до сировини)	
	Кількість етанолу в розчиннику, % (x_1)	Час екстрагування (x_2), година		
Картопляні шкірки	0	5	3,13	3,15
	40	5	3,59	3,56
	70	5	4,13	4,02
	0	10	3,93	3,96
	40	10	4,49	4,54
	70	10	5,01	5,03
	100	10	4,76	4,72
	70	2	2,9	2,86
	70	7	4,59	4,87
	70	7	4,6	4,54
	100	5	3,66	3,64
Лушпиння цибулі	0	5	1,52	1,48
	40	5	2,25	2,15
	70	5	2,71	2,69
	100	5	2,73	2,67
	0	10	1,7	1,7
	40	10	2,49	2,51
	70	10	3,11	3,05
	100	10	3,03	2,98
	70	2	2,21	2,19
	70	7	3,02	2,78
	70	7	2,93	2,88
Кісточки та шкірки томатів	0	5	2,09	2,04
	40	5	2,39	2,33
	70	5	2,82	2,88
	100	5	2,95	2,89
	0	10	2,16	2,11
	40	10	2,9	2,96
	70	10	3,54	3,56
	100	10	3,62	3,58
	70	2	2,99	3,04
	70	7	3,25	3,18
	70	7	3,21	3,29

По результатам екстрагування картопляної шкірки одержали наступну регресію (6.1):

$$Y = 1,26 + 0,023 * X_1 + 2,6 * \lg(X_2) + 0,0058 * X_1 * \lg(X_2) - 0,0002 * X_1^2 \quad (6.1)$$

Середньоквадратичне відхилення результатів екстрагування АО з картопляної шкірки (табл. 6.2) дорівнює 0,097.

Значення коефіцієнту кореляції $R^2 = 0,958$ свідчить про вірно вибрану функціональну залежність. Зі збільшенням часу екстрагування кількість екстрагованих речовин зростає (на досліджуваному діапазоні – до 15 год., позитивний коефіцієнт перед $\lg(x_2)$). Підвищення кількості етанолу в суміші розчинників також показує збільшення екстрактивності картопляної шкірки. Однак наявність негативного знаку перед квадратичним членом x_1^2 свідчить про наявність екстремуму. В цілому одержана залежність має вигляд наступної поверхні (рис. 6.3).

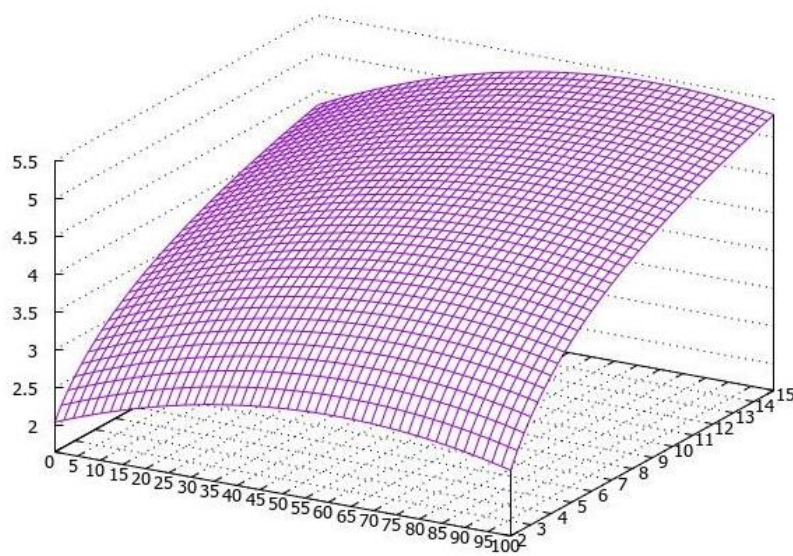


Рисунок 6.3 – Поверхня відгуку залежності кількості екстрагованих з картопляної шкірки речовин (шкала Y) від кількості етилового спирту в суміші розчинників спирт-вода (шкала X) та тривалості екстрагування (шкала Z)

На основі експериментальних даних екстрагування АО з лущиння цибулі одержаний наступний поліном:

$$Y = 0,75 + 0,027 * X_1 + 0,97 * \lg(X_2) - 0,00017 * X_1^2 \quad (6.2)$$

Середньоквадратичне відхилення даних результатів екстрагування речовин з лущиння цибулі дорівнює 0,089.

Результати екстрагування АО з кісточок та шкірки томатів (дані у табл. 6.2) одержаний поліном 6.3:

$$Y = 1,77 + 0,017 * X_1 + 0,32 * \lg(X_2) + 0,0095 * X_1 * \lg(X_2) - 0,00012 * X_1^2 \quad (6.3)$$

Середньоквадратичне відхилення результатів екстрагування АО з картопляної шкірки (дані у табл. 6.2) дорівнює 0,059.

Високі значення квадратів коефіцієнтів кореляції поліномів, які описують екстрагування лушпиння цибулі $R^2 = 0,964$ та екстрагування шкірок та кісточок томатів $R^2 = 0,867$ (табл. 6.2) свідчить про вірно вибрану функціональну залежність.

Оптимум по кількості етанолу в водно-етанольному розчиннику в результаті екстрагування лушпиння цибулі лежить в межах 55 – 70 %, при збільшенні тривалості екстрагування кількість екстрагованих речовин постійно підвищується (відсутність екстремуму) – рис. 6.4. А оптимум по кількості етанолу в водно-етанольному розчиннику лежить в межах 70 – 80 %, також спостерігається відсутність екстремуму при збільшенні тривалості екстрагування (рис. 6.5).

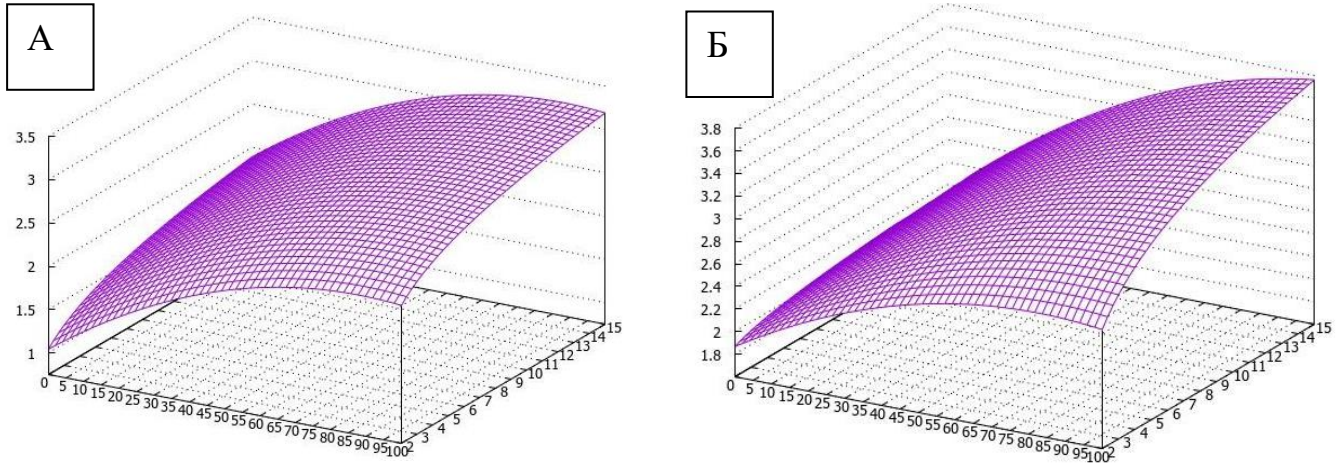


Рисунок 6.4 – Поверхня відгуку залежності кількості екстрагованих речовин (шкала Y) від кількості етилового спирту в суміші розчинників спирт-вода (шкала X) та тривалості екстрагування (шкала Z).
Лушпиння цибулі (А), кісточки та шкірки томатів (Б)

Оптимум по кількості етанолу в водно-етанольному розчиннику для всіх експериментів в середньому лежить в межах 65 – 85 %. Таким чином для всіх досліджень з екстрагування АО можна виділити загальне. При збільшенні кількості

етилового спирту підвищується і кількість екстрагованих речовин. Однак при використанні 100 %-го етанолу кількість екстрагованих речовин не є максимальною. Оптимум становить приблизно 70 % етанолу. Подовження часу екстрагування позитивно впливає на вихід екстрактивних речовин на всьому діапазоні досліджень.

З метою валідації моделі проведено ряд експериментів, які не входили в розрахунок поліномів 6.1-6.3. В різних точках одержували нові експериментальні значення кількості вилучених в результаті екстрагування речовин. В тих же точках визначали розрахунково за рівняннями 6.1-6.3 значення відгуку (колонка 5 табл. 6.3). Розрахунок середньоквадратичного відхилення валідацій поліномів у колонці 6 табл. 6.3.

Таблиця 6.3 – Результати валідації поліному 6.1-6.3

Сировина	Кількість етанолу в розчиннику, % (x_1)	Час екстрагування (x_2), година	Кількість вилуч. речовин, % (експериментальний результат)	Кількість вилуч. речовин, % (розрахунковий результат)	Середньоквадратичне відхилення
1	2	3	4	5	6
Картопляні шкірки	30	7	4,02	4,11	0,16
	50	10	4,96	4,80	
	70	3	3,11	3,32	
	80	10	4,75	4,88	
Лушпиння цибулі	30	7	2,05	2,23	0,18
	50	10	2,87	2,64	
	70	3	2,36	2,27	
	80	10	2,64	2,79	
Кісточки та шкірки томатів	30	7	2,55	2,68	0,10
	50	10	3,06	3,11	
	70	3	2,93	2,84	
	80	10	3,55	3,44	

Одержані кінетичні криві процесу окиснення соняшникової олії в присутності екстрактів лушпиння цибулі, шкірки картоплі, шкірки томатів представлені на рис. 6.5. Для дослідження антиоксидантної ефективності (АОА) одержаних АО обирали зразки з максимальною кількістю екстрагованих речовин. Бутілгідроксіанізол (ВНА) є одним з найбільш розповсюджених синтетичних антиоксидантів, тому було

вирішено порівнювати антиоксидантну активність АО саме з ним. Методики досліджень кінетики окиснення та встановлення значення АОА у п. 2.11.1, 2.11.2. Температура дослідження 70 °С, кількості АІБН, як і в інших дослідженнях кінетики окиснення – $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

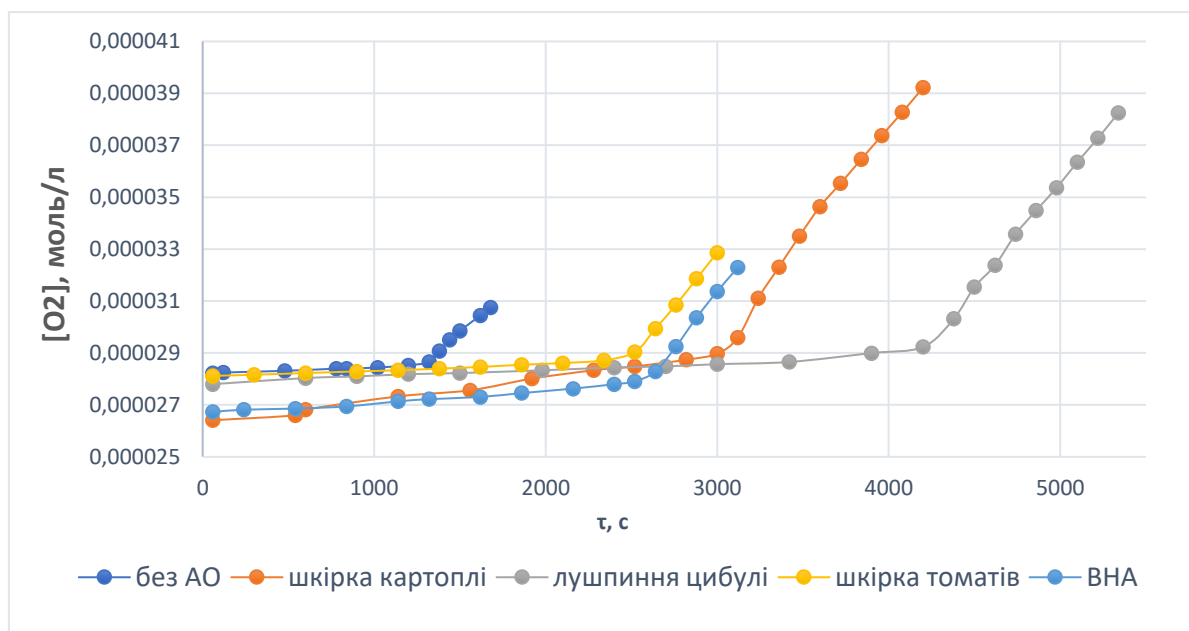


Рисунок 6.5 – Кінетика ініційованого окиснення соняшникової олії без АО та в присутності 0,2 г/кг одержаних АО

Всі одержані екстракти суттєво гальмують швидкість окиснення соняшникової олії (рис. 6.5), тобто є ефективними АО. Екстракти зі шкірки картоплі і, особливо, лушпиння цибулі є більш ефективними АО порівняно з поширеним синтетичним ВНА. В табл. 6.4 зведено одержані кінетичні дані ініційованого окиснення соняшникової олії в присутності АО. Розраховано антиоксидантну активність одержаних екстрактів рослин за формулою 2.5.

Всі одержані з рослин АО виявились не менш ефективними за бутілгідроксіанізол (колонка 3 табл. 6.4). Значення для залишків томатів та ВНА є практично однаковими ($AOA = 1,85$ та $1,95$ відповідно), ці АО подовжують період індукції окиснення соняшникової олії майже вдвічі. Екстракт картопляних шкірок дещо перевищує ВНА за антиоксидантною активністю ($AOA = 2,29$). А лушпиння цибулі виявилось вдвічі ефективнішим щодо гальмування окиснення олії порівняно з ВНА: $AOA = 3,17$.

Таблиця 6.4 – Періоди індукції окиснення соняшникової олії без/з АО

Найменування антиоксиданту	Період індукції окиснення соняшникової олії в присутності АО, с	Антиоксидантна активність (АОА)
Картопляні шкірки	3110 ± 40	2,29
Лущиння цибулі	4310 ± 50	3,17
Кісточки та шкірки томатів	2510 ± 40	1,85
Кора дубу	2790 ± 50	1,96
Календула	2830 ± 50	2,14
Бутілгідроксіанізол	2620 ± 70	1,93
Без додавання АО	1360 ± 60	-

Досліджені антиоксиданти в порядку зменшення АОА виглядають так: лущиння цибулі> картопляна шкірка> календула> кора дубу> ВНА> залишки томатів.

6.2. Запропонована методика порівняння одержаних АО за їх ефективністю

В ході досліджень (розділ 6.1) була запропонована і апробована методика внесення сталих кількостей АО в рослинний жир та дослідження їхнього впливу на кінетику окиснення цього жиру. Запропоновано порівнювати результати гальмування інтенсивності окиснення одержаними АО з результатами гальмування (тобто подовження періоду індукції) при внесенні такої ж кількості бутілгідроксіанізолу (Е 320, ВНА) – поширеного синтетичного АО. Норми внесення АО тому доцільно прив'язати до 0,2 г АО /кг олії – максимально дозволеної кількості синтетичних АО (у тому числі ВНА) в харчових продуктах.

Пропонується одержувати екстракти рослин за однакових умов, визначених як оптимальні у розділі 6.1 – в ході водно-спиртового екстрагування екстракти (екстрагент складався з 70 % етилового спирту, 30 % води) при температурі 50 °С, тривалість екстрагування – 4 години при постійному перемішуванні (попередньо 1

година замочування). Методика передбачає висушування екстрактів АО в щадних умовах (низький остаточний тиск, 40 °C).

Такий підхід дозволяє одержувати порівняльні дані щодо ефективності водно-спиртових екстрактів різних рослин (і різних частин рослин).

Одержані за різними методиками (DPPH• radical method, ABTS• тощо) значення АОА екстрактів рослин не завжди відповідають ефективності їх як АО при введенні в жири [235]. Можлива причина цього ефекту в наявності або відсутності явища синергізму між АО однієї рослини. В умовах досліджень волюметричним методом ми бачимо результати загального процесу окиснення, на який впливає вся сума каталізаторів та інгібіторів окиснення.

Пропонується порівнювати значення антиоксидантної активності одержаних АО (визначене на зразку соняшникової олії в присутності 0,2 г/кг олії вилучених з рослинної сировини АО). Встановлене експериментальним шляхом значення АОА бутілгідроксіанізолу пропонується прийняти за стандарт, тобто значення його АОА слід прийняти як достатнє для визначення перспективності використання певного АО в технологіях жирів.

Таким чином можна одержати порівняльні дані ефективності АО, одержаних з різноманітної сировини.

6.3. Пошук ефективних АО з рослинної сировини та дослідження їх впливу на кінетику окиснення жирів

Через занепокоєння щодо безпечності синтетичних АО і досить високу вартість натуральних АО проведене широке дослідження антиоксидантної активності екстрактів рослин українського походження. Екстракти рослин одержано за методикою п. 2.10.1, підготовка – п.2.10.4, їх АОА встановлювалась за волюметричним методом (п. 2.11.2).

В ході досліджень одержували дані кінетики окиснення (рис. 6.6), встановлене значення періоду індукції заносили у табл. 6.5.

За одержаних кінетичних кривих кількості поглиненого зразком олії кисню

(рис. 6.6) можна зробити висновок про суттєвий вплив введених АО (з коріння лопуху та кріпу) на стабільність соняшникової олії щодо окиснення.

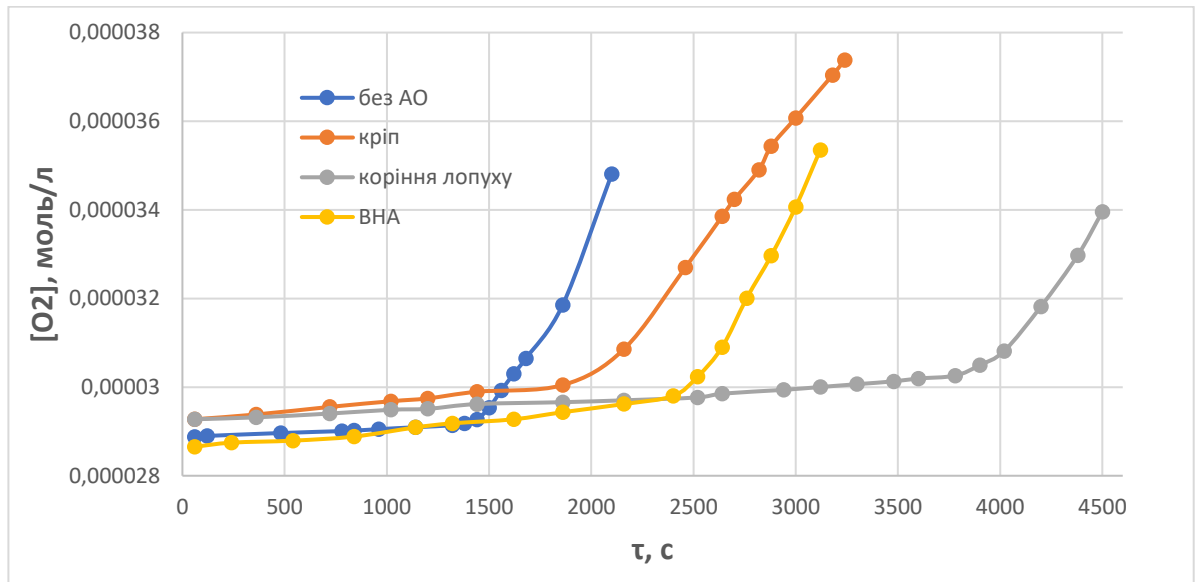


Рисунок 6.6 – Кінетика прискореного окиснення соняшникової олії при 70 °C в присутності $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л АІБН

Період індукції окиснення соняшникової олії без додавання АО склав 1420 ± 40 с (рис. 6.6), введення АО кріпу подовжило період індукції до 2010 ± 50 , коріння лопуху – до 3870 ± 70 с. Як позитивний контроль застосовували ВНА в кількості 0,2 г/кг. Таку ж концентрацію використовували і для дослідження ефективності всіх інших АО. Період окиснення соняшникової олії в присутності ВНА склав 2400 ± 50 с. Результати досліджень зі встановлення тривалості періоду індукції окиснення соняшникової олії в присутності АО з інших рослин, а також розраховані значення АОА одержаних АО наведено у табл. 6.5.

Концентрація інгібітору в суміші, що досліджувалась (соняшникова дезодорована олія і екстракт рослини) встановлювалась за формулою 2.6.

До рослин-джерел найбільш ефективних інгібіторів окиснення жирів за експериментальними даними (табл. 6.5) відносяться меліса трава, спірея листя та квіти, коріння лопуху, кора калини, листя ожини, пагони чорниці, листя малини, кора дубу.

Таблиця 6.5 – Кінетичні характеристики окиснення олії в присутності АО

Найменування антиоксиданту	Період індукції окиснення соняшникової олії в присутності екстрактів рослин, с	Антиоксидантна активність (АОА)	Концентрація інгібітору в олії, що окиснюється, моль/дм ³
М'ята перцева листя	2130 ± 60	1,50	1,8 × 10 ⁻⁴
Ехінацея квіти	2400 ± 50	1,69	2,0 × 10 ⁻⁴
Нагідки квіти (календула)	2830 ± 40	1,99	2,2 × 10 ⁻⁴
Коріння лопуху	3870 ± 70	2,72	3,0 × 10 ⁻⁴
Кора дубу	2790 ± 50	1,96	2,2 × 10 ⁻⁴
Кора калини	3600 ± 70	2,53	2,8 × 10 ⁻⁴
Малина листя	2850 ± 60	2,01	2,3 × 10 ⁻⁴
Ожина листя	3360 ± 70	2,37	2,7 × 10 ⁻⁴
Кріп	2010 ± 50	1,41	1,7 × 10 ⁻⁴
Петрушка	2370 ± 40	1,67	2,0 × 10 ⁻⁴
Рукола	2340 ± 40	1,65	1,9 × 10 ⁻⁴
Горобина звичайна	2520 ± 50	1,77	2,1 × 10 ⁻⁴
Горобина чорноплідна	2670 ± 40	1,88	2,2 × 10 ⁻⁴
Пагони чорниці	3120 ± 80	2,20	2,5 × 10 ⁻⁴
Кропива листя	2520 ± 70	1,77	2,1 × 10 ⁻⁴
Ромашка лікарська	2100 ± 40	1,48	1,8 × 10 ⁻⁴
Розмарин листя	2490 ± 40	1,75	2,05 × 10 ⁻⁴
Чебрець трава	3000 ± 60	2,11	2,4 × 10 ⁻⁴
Спірея листя та квіти	3900 ± 80	2,75	3,0 × 10 ⁻⁴
Меліса трава	4140 ± 80	2,91	3,15 × 10 ⁻⁴
Бутілгідроксіанізол	2400 ± 50	1,69	2,0 × 10 ⁻⁴

Меліса виявилась джерелом найбільш ефективних АО з досліджених. Ці АО інгібували окиснення соняшникової олії на 42 % більш ефективно за ВНА, що свідчить про високий АО потенціал цієї рослини і перспективність її широко застосування в олійножировій промисловості. Спірея японська – розповсюджена в Україні декоративна рослина родом з Китаю та Японії. Не дивлячись на відсутність літературних даних щодо вмісту поліфенолів в ній, це один з найбільш ефективних АО з досліджених рослин. АОА спіреї дорівнює 2,75 (на 38,5 % вище за ефективність ВНА). Коріння лопуху один з найбільш сильних АО з досліджених (ефективність порівняно ВНА більша на 38 %). АОА кори калини становить 2,53 (ефективність щодо гальмування окиснення порівняно ВНА більша на 33 %). Ожина, малина,

чорниця мають велике господарське значення. Їх листя є побічним продуктом вирощування ягід і можуть використовуватися як альтернативне джерело біологічно активних сполук [236, 237]. Встановлене АОА листя малини дорівнює 2,01 (на 16 % вище за значення для ВНА). Листя ожини виявили одні з найкращих антиоксидантних властивостей з усіх досліджених рослин (АОА = 2,37). Пагони чорниці не були раніше дослідженні на антиоксидантну ефективність. АОА пагонів чорниці дорівнює 2,2, що на 23 % вище за результат ВНА.

До другої групи рослин – джерел АО, які за своєю АОА подібні до ефективності ВНА, але перевищують її за експериментальними даними відносяться квіти календули, горобина звичайна та чорноплідна, листя кропиви, листя розмарину. Одержане значення АОА горобини звичайної – 1,77 (на 4,8 % вище за ВНА), чорноплідної – 1,88 (на 10 % вище за ВНА). Квіти календули (нагідки, чорнобривці) показали АОА у 1,73 (на 2,3 % вище за ВНА) тощо.

Не відносяться до сильних АО за результатами досліджень екстракти з листя м'яти, крипу, ромашки лікарської, квітів ехінацеї. Екстракт листя м'яти подовжує період індукції соняшникової олії у 1,5 раза. Такий результат є меншим за АОА бутілгідроксіанізолу – 13 %. За нашим дослідженням АОА ехінацеї становило 1,69, що дорівнює цьому значенню для ВНА. Таким чином, ехінацея, хоча і не відноситься до сильних АО, є якісним замінником синтетичних АО. Листя розмарину подовжили період індукції соняшникової олії у 1,75 рази, що приблизно дорівнює результатам ВНА. Квіти ромашки лікарської виявились не надто ефективним АО (ефективність на 14 % нижча за ВНА). Кріп, петрушка та рукола – їстівні трави, широко застосовані в кулінарії. Деякі дослідження [238] вказують на високий вміст АО, однак ці трави за результатами досліджень виявились дещо менш ефективними за ВНА. Кріп на 19% менш ефективний за ВНА. АОА бутілгідроксіанізолу (1,69), екстрактів петрушки (1,67) та руколи (1,65) є практично однаковими. Таким чином ці рослини не рекомендовано для одержання АО, які можна застосовувати для гальмування окиснення жирів.

За експериментальними даними (табл. 6.5) можна зробити висновок, що листя, кора, коріння тощо ягідних культур є перспективним джерелом АО. Тому доцільним представляється здійснити наступний пошук АО серед таких доступних та дешевих

рослин або частин культурних рослин, що не використовуються харчовою промисловістю, як рослини ягідних культур. Такі рослини вирощуються світовим сільським господарством у великих кількостях та, окрім власне ягід, врешті решт потрапляють до відходів [239]. На сьогоднішній день немає порівняльних досліджень антиоксидантної активності (АОА) різних ягідних культур щодо гальмування швидкості окиснення ліпідів. Таке дослідження представляється перспективним з точки зору підвищення дохідності вирощування ягідних культур та розширення асортимент біологічно активних препаратів.

Екстракцію частин рослин ягідних культур проводили за методикою п. 2.10.1, підготовку до екстрагування – за п. 2.10.4., дослідження кінетичних параметрів окиснення соняшникової олії – п. 2.11.1 та 2.11.2. Дані впливу одержаних з рослин ягідних культур АО на інгібування зібрано у табл. 6.6.

Слід зазначити, що всі досліджені частини рослин ягідних культур необхідно віднести до потужних АО (табл. 6.6). Взагалі досліджені рослини за зменшенням АОА виглядають так: ожина > калина > чорниця > малина > чорна смородина.

Одержані біологічно активні сполуки рослин за їх антиоксидантною активністю слід розташувати в ряд: кора ожини > кора калини > листя ожини > ожина пагони > чорниця кора > пагони ожини > пагони чорниці > листя чорниці > > кора малини > ожина плоди > кора чорної смородини > листя малини > листя калини > плоди чорниці > листя чорної смородини > плоди калини > плоди малини > плоди чорної смородини.

Екстраговані з листя калини АО, хоча і поступаються корі за ефективністю щодо гальмування окиснення олії, однак значення їх АОА, яке дорівнює 1,99 є вищим за цей показник для ВНА на 15 % і цей результат доводить, що і листя калини є перспективним джерелом АО. Найнижчим АОА = 1,73 з досліджених частин калини характеризуються плоди. Однак така АОА дорівнює значенню для ВНА, тобто і плоди калини слід віднести до ефективних АО, особливо з врахуванням того, що екстракти плодів калини можна вводити в харчові продукти в кількостях, більших в десятки разів порівняно з ВНА.

Таблиця 6.6 – Кінетичні характеристики окиснення соняшникової олії в присутності АО з рослин ягідних культур

Найменування антиоксиданту	Період індукції окиснення соняшникової олії в присутності екстрактів рослин, с	Антиоксидантна активність (АОА)	Концентрація інгібітору в олії, що окиснюється, моль/дм ³
Кора калини	3600 ± 70	2,53	2,8 × 10 ⁻⁴
Калина листя	2820 ± 60	1,99	2,3 × 10 ⁻⁴
Калина плоди	2460 ± 50	1,73	2,0 × 10 ⁻⁴
Малина листя	2850 ± 60	2,01	2,3 × 10 ⁻⁴
Малина кора	2850 ± 60	2,01	2,3 × 10 ⁻⁴
Малина плоди	2280 ± 50	1,61	1,9 × 10 ⁻⁴
Ожина листя	3360 ± 70	2,37	2,65 × 10 ⁻⁴
Ожина пагони	3300 ± 70	2,32	2,6 × 10 ⁻⁴
Ожина кора	3660 ± 80	2,58	2,85 × 10 ⁻⁴
Ожина плоди	2910 ± 70	2,05	2,35 × 10 ⁻⁴
Чорниця листя	3060 ± 60	2,15	2,45 × 10 ⁻⁴
Чорниця плоди	2640 ± 60	1,86	2,2 × 10 ⁻⁴
Чорниця кора	3180 ± 80	2,24	2,5 × 10 ⁻⁴
Пагони чорниці	3120 ± 80	2,20	2,5 × 10 ⁻⁴
Чорна смородина листя	2580 ± 60	1,82	2,1 × 10 ⁻⁴
Чорна смородина кора	2880 ± 60	2,03	2,3 × 10 ⁻⁴
Чорна смородина плоди	2220 ± 50	1,56	1,85 × 10 ⁻⁴
Бутілгідроксіанізол	2400 ± 50	1,69	2,0 × 10 ⁻⁴

Встановлене АОА листя малини дорівнює 2,01 (на 16 % вище за значення для ВНА). Кора малини також містить ефективні АО в помітних кількостях, її визначений АОА=2,11. Ягоди малини подовжили період індукції соняшникової олії до 2280 с, що, хоча і менше за результат синтетичного АО ВНА, але подібне до нього.

Ожина виявилась найліпшою сировиною для одержання АО. Ягоди ожини

показали найвищу АОА серед всіх ягід досліджених культур – 2,05. Екстракт кори ожини – найбільш ефективний АО з досліджених – подовжив період індукції соняшникової олії у 2,58 рази. Листя та кора чорниці також проявили високу АОА (табл. 6.6). Чорна смородина виявила найнижчу ефективність щодо гальмування окиснення соняшникової олії. Однак екстракти її кори та листя все ж мають вищі за АОА ВНА значення, і, відповідно, також є перспективним джерелом АО.

6.4. Дослідження методів підвищення ефективності вилучення рослинних АО.

6.4.1. Дослідження впливу мікрохвильового опромінення на процес екстрагування АО

В ряді робіт [240] показано, що мікрохвильове електромагнітне випромінювання є ефективним методом, який викликає гарантоване руйнування більшості кліткових мембран без деструкції часток рослинної сировини. Основною перевагою використання НВЧ-екстракції у випадку обробки рослинних елементів є суттєве скорочення процесу: від секунд до 15–20 хв. порівняно з 1,5–6 годинами для традиційного екстрагування. При цьому зберігаються властивості біологічно активних речовин та їх вміст у екстракті вищий, ніж при застосуванні традиційних методів.

За методикою, яка наведена у пункті 2.10.3 проводили екстрагування зразку кори дубу. Експерименти показали підвищення виходу екстрактивних речовин при опроміненні нвч-полем з 2,3 % (табл. 6.1) до 3,74 % (табл. 6.7, кількість сухих речовин в екстракті по відношенню до наважки кори дубу %).

Таблиця 6.7 – Дослідження впливу тривалості НВЧ-обробки на вихід екстрактивних речовин кори дубу

Тривалість обробки нвч-полем, хв	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Кількість сухих речовин в екстракті, %	1,05	2,25	3,47	3,50	3,52	3,57	3,61	3,69	3,74	3,70	3,58	3,42

За результатами дослідження можна зробити висновок, що нвч-опромінення позитивно впливає на швидкість екстракції АО та вихід екстрактивних речовин. Проводити екстракцію в нвч-полі довше 15 хв. недоцільно через те, що кількість екстрактивних речовин збільшується несуттєво (до 3,74 % при 70 хв. екстракції). Таким чином, під впливом нвч-опромінення швидкість екстракції підвищується у 8 разів (з 2-х годин, застосованих для традиційного методу настоювання до 15 хв. при використанні нвч-опромінення при такому самому гідромодулі та складі розчинників), при цьому вихід екстрактивних речовин підвищується у 1,5 рази (з 2,30 % вмісту сухих речовин в екстракті до 3,47 %).

6.4.2. Дослідження впливу на процес екстрагування АО рН екстрагенту

Відомо, що процес екстрагування взагалі залежить не лише від таких технологічних параметрів, як температура, інтенсивність змішування фаз, тип екстрактору тощо, а й від кислотності середовища. Наприклад, в роботі [241] як екстрагент для вилучення речовин фенольної природи з лубу березової кори використовували спиртовий розчин гідроксиду натрію, введення якого призвело до підвищення вмісту флавоноїдів у розчині порівняно з використанням безлугового спиртового розчинника. Було вирішено провести серію дослідів по введенню розчинів гідроксиду натрію до складу екстракційної суміші у кількості 5–20 % (табл. 6.8). Період індукції соняшникової олії з додаванням 2 % одержаного екстракту склав 2380 с (для зразку з 5 % гідроксиду натрію).

Таблиця 6.8 – Дослідження впливу лужного середовища на вихід екстрактивних речовин з кори дубу

Кількість гідроксиду натрію, % по відношенню до наважки кори дубу	Вихід екстрактивних речовин, % по відношенню до наважки кори дубу (з відрахуванням кількості введенного гідроксиду натрію)
1	2,30
2	2,30
5	2,32
10	2,44

Додавання до екстракту розчину луку не призвело до підвищення вилучення екстрактивних речовин, кількість яких залишилась приблизно на рівні 2,3 %. Також не спостерігалось подовшення періоду індукції соняшникової олії при внесенні цього екстракту (період індукції склав 2380 с). Доцільно для подальшого дослідження знизити рН середовища.

Проводили дослідження впливу кислого середовища на екстрактивність АО на тій же сировині – корі дубу. До водно-спиртового розчину додавали наважки харчових кислот (екстрагування проводили за методикою, наведеною у п. 2.10.1), для створення кислого середовища обрано наступні харчові кислоти: аскорбінова, лимонна, молочна. Результати дослідження наведено у табл. 6.9.

Введення харчових кислот до водно-етанольної суміші екстрагентів показало позитивний вплив на екстрактивність кори дубу. Найбільш ефективно на процес одержання екстрактивних речовин з кори дубу вплинула лимонна кислота (при всіх введених концентраціях кислоти). Такий результат корелюється з даними, наприклад, [242] – в дослідженні максимальний результат вилучення флавоноїдів з кольорового рису досягався при додаванні до екстрагенту 0,1 моль/дм³ лимонної кислоти.

Таблиця 6.9 – Вихід екстрактивних речовин кори дубу в присутності харчових кислот

Харчова кислота	Кількість введених кислот, % по відношенню до наважки кори дубу				Період індукції сон. олії при додаванні 2 % екстракту, од. з дод. 1 % кислот, с
	0,5	1	2	3	
	Вихід екстрактивних речовин, % по відношенню до наважки кори дубу (з відрахуванням кількості введеної кислоти)				
Аскорбінова кислота	2,6	3,13	3,21	3,35	4680
Лимонна кислота	3,1	3,5	3,8	4,3	4200
Молочна кислота	2,7	3,0	3,1	3,4	3600

Однак найбільш ефективно подовжував період індукції соняшникової олії екстракт, одержаний при застосуванні аскорбінової кислоти (з 1320 с до 4680 с).

В цілому всі досліджені харчові кислоти помітно підвищують вихід екстрактивних речовин та подовжують період індукції жиру. Такий підхід до екстрагування АО виглядає найбільш перспективним внаслідок простоти, низької вартості та безпеки.

6.4.3. Дослідження ефективності ферментного екстрагування АО

Деякі ферменти мають здатність розкладати або руйнувати клітинні стінки і мембрани рослин, що забезпечує краще вивільнення біоактивних речовин, у тому числі АО. Ці ферменти відносяться до класу гідролітичних (пектинази, целюлази, гідролази і амілази) [242]. В дослідженні [243] та інших наводиться, що целюлаза не має ефекту при окремому застосуванні, тому вирішено застосовувати комплекс ферментів. Для максимально ефективного вилучення АО з рослин вирішено застосувати як оптимальні ферменти суміш целюлази (каталізує гідроліз целюлази на моноцукри) та пектинази (каталізує гідроліз пектину). Як джерело целюлази використаний комплексний ферментний препарат Целлолюкс-А, який окрім целюлазної активності проявляє також β -глюканазну і ксиланазну активності. β -глюкани та ксилани також формують, поряд з целюлозою і пектином, стінки кліток рослин. На сьогоднішній день немає даних щодо комплексного впливу пектинази, целюлази, β -глюканази і ксиланази на процес вилучення АО з кори калини, коріння лопуху, які за нашими попередніми дослідженнями продемонстрували високі значення АОА (розділи 6.1, 6.2). Також відсутні порівняльні дані щодо впливу одержаних з/без гідролітичних ферментів екстрактів на гальмування окиснення рослинних жирів.

З метою підвищення вилучення ліпофільних АО з рослинної сировини вирішено застосувати в суміші екстрагентів також лецитин. Тобто АО буде містити природний емульгатор, що дозволяє застосовувати одержану композицію як АО і для емульсій та жирів також. Метою введення емульгатору в нашому дослідженні є

не лише підтримання стабільності суміші водно-спиртовий розчин АО-олія, але й дослідження можливого позитивного впливу лецитину на сам процес екстрагування АО з рослинної сировини. Було вирішено використати високоенергетичний метод емульгування.

Обрані нами на основі попередніх експериментів умови екстрагування АО температура 50 °С, попереднє замочування сировини – 1 година, тривалість екстрагування – 4 години, етанол: вода як 70:30 практично співпадають з результатами оптимізації ферментативного екстрагування за дослідженням [244] (етанол/вода 1:1; Т: 50°С; час інкубації: 6 годин). Параметри екстрагування в нашому дослідженні також залежали від робочих оптимумів ферментів. Як джерело фосфоліпідів використовували соняшниковий гідратаційний осад. Він вже є концентрованою емульсією, не потребує зусиль для розчинення у водно-спиртовому екстрагенті, коштує суттєво дешевше за висушений лецитин. Методика наведена у п. 2.10.5. Для дослідження процесу ферментативного екстрагування було обрано наступну рослинну сировину: кору калини, коріння лопуху. Результати вилучення біоактивних компонентів з рослинної сировини наведено у табл. 6.10.

Таблиця 6.10 – Порівняльні дані різних способів екстрагування

Джерело АО	Умови екстрагування	Кількість екстрагованих речовин, г/кг сировини
Кора калини	етиловий спирт:вода = 50:50	30,5 ± 4,0
	етиловий спирт:вода = 50:50 + 1 % СГ + 0,1 % ферментів	56,7 ± 5,4
Коріння лопуху	етиловий спирт:вода = 50:50	54,1 ± 3,6
	етиловий спирт:вода = 50:50 + 1 % СГ + 0,1 % ферментів	77,9 ± 4,8
	етиловий спирт:вода = 50:50 + 0,1 % ферментів	70,6 ± 5,6

СГ – соняшниковий гідратаційний осад

Ферментативне екстрагування показало суттєве збільшення виходу біоактивних

речовин з обох видів рослинної сировини. Для кори калини ця різниця склала 86 % - з 30,5 до 56,7 г/кг. Для коріння лопуху – 44 % - з 54,1 до 77,9 г/кг.

Присутність фосфоліпідів також є важливим для підвищення екстрагування біоактивних компонентів (табл. 6.10). Без додавання соняшникового гідратаційного осаду їх вихід для коріння лопуху збільшився лише до 68,6 г/кг.

Період індукції окиснення соняшникової олії без додавання АО склав 1420 ± 40 с. Період окиснення соняшникової олії в присутності 0,2 г/кг ВНА склав 2400 ± 50 с. В присутності такої ж кількості екстрагованих з коріння лопуху АО (розчинники + гідратаційний осад) період індукції становив 3750 с, а в присутності 0,2 г/кг АО з коріння лопуху, екстрагованих в присутності ферментів – 4090 с. Результати дослідження кінетики окиснення соняшникової олії наведено на рис. 6.7 (70 °C в присутності $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л АІБН).

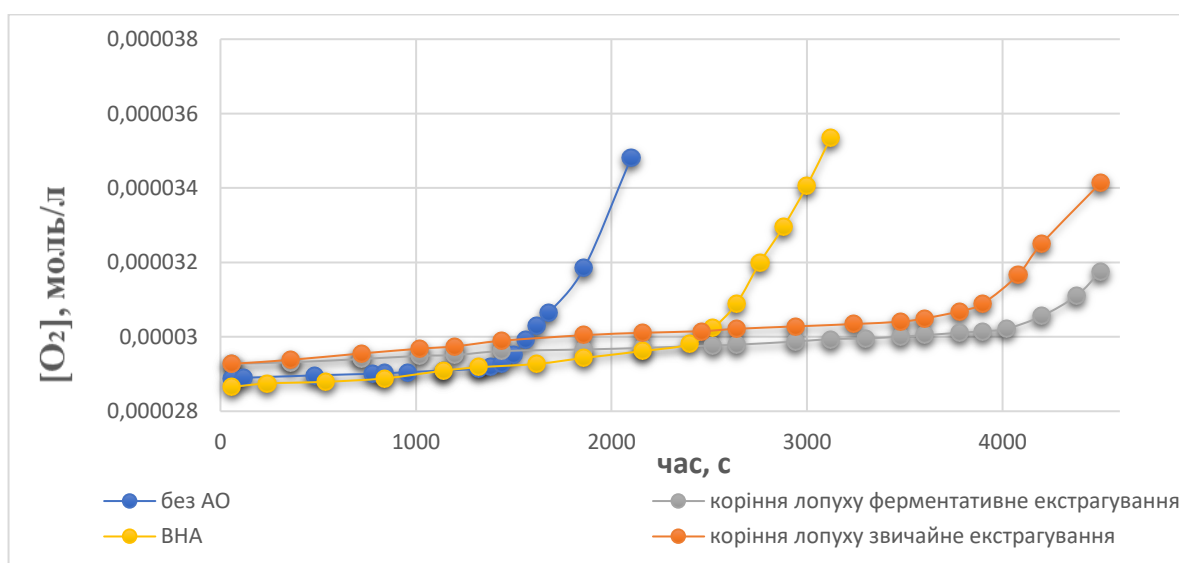


Рисунок 6.7 – Кінетика прискореного окиснення соняшникової олії з/без введеними АО ферментним екстрагуванням

Імовірно різниця в антиоксидантній активності екстрактів коріння лопуху, одержаних за різних варіантів екстрагування (комплекс АО, одержаний ферментативним екстрагуванням на 9,0 % більш ефективний) пояснюється явищем синергізму. Результати досліджень зі встановлення тривалості періоду індукції окиснення соняшникової олії в присутності АО з рослин, а також розраховані значення АОА одержаних АО та концентрації інгібіторів у зразках олії з доданими

АО наведено у табл. 6.11. Однакові кількості вилучених за традиційним екстрагуванням та ферментативним концентратів АО кори калини проявили різну ефективність щодо гальмування швидкості окиснення соняшникової олії: одержаний за ферментативним екстрагуванням комплекс АО був на 12,4 % більш ефективним (табл. 6.11).

Таблиця 6.11 – Визначення кінетичних параметрів окиснення соняшникової олії в присутності АО, одержаних зі різними методами

Джерело АО	Умови екстрагування	Період індукції окиснення соняшникової олії в присутності АО з рослин, с	Антиоксидантна активність (АОА)	Концентрація інгібітору в олії, моль/дм ³
Кора калини	етиловий спирт:вода = 50:50	3560 ± 50	2,51	2,87 × 10 ⁻⁴
	етиловий спирт:вода = 50:50 + 1 % СГ* + 0,1 % ферментів	4000 ± 60	2,82	3,16 × 10 ⁻⁴
Коріння лопуху	етиловий спирт:вода = 50:50	3750 ± 90	2,64	3,00 × 10 ⁻⁴
	етиловий спирт:вода = 50:50 + 1 % СГ* + 0,1 % ферментів	4090 ± 60	2,88	3,22 × 10 ⁻⁴
ВНА	-	2400 ± 50	1,69	2,05 × 10 ⁻⁴

*СГ – соняшковий гідратаційний осад

Досліджені АО за зменшенням АОА слід розташувати в ряд: коріння лопуху (ферментне екстрагування) > кора калини (ферментне екстрагування) > коріння лопуху (звичайне екстрагування) > кора калини (звичайне екстрагування) > ВНА.

Тобто екологічно чисте ферментне екстрагування рослинних АО в поєднанні зі застосуванням натурального емульгатору – суміші фосфоліпідів показало свою ефективність порівняно зі звичайним водно-спиртовим екстрагуванням: ферментативне екстрагування дає змогу вилучати суттєво більшу кількість біологічно активних речовин. Одночасно екстракти, одержані ферментним екстрагуванням проявляють більшу АОА.

6.5. Пошук синергетичних ефектів між АО різних типів

6.5.1. Дослідження сумарного ефекту інгібування процесу окиснення жирів поліфенолами та токоферолами

Рослини містять різноманітні АО, але практично всі вони відносяться до класів поліфенолів (переважно фенольних кислот і флавоноїдів) та терпенів (розділ 1), причому вміст поліфенолів є переважним. Досліджень синергетичних і антагоністичних ефектів таких сполук відносно мало [242, 243], однак сьогодні саме вони вважаються перспективним напрямом досліджень АО.

Токофероли – основні АО рослинних жирів, які залишаються в помітних кількостях навіть у рафінованих оліях, на відміну від каротиноїдів, які практично повністю термічно розкладаються при дезодорування [178]. Таким чином в рамках дослідження впливу, що оказують екстракти рослин на окисне псування рослинних жирів, доцільно встановити ефект взаємодії токоферолів та поліфенолів.

Як джерела рослинних АО були обрані кора дубу, кропива, календула, м'ята, пагони чорниці. Проводили екстрагування поліфенолів зі зазначених рослин за методиками 2.10.4, 2.10.1. Інгібуючий ефект АО встановлювався відносно зразку соняшникової рафінованої олії за методикою у п. 2.11.1. Період індукції зразку соняшникової олії в заданих умовах окиснення становив 1320 с.

Для повного вилучення суми токоферолів з соняшникової олії, останню пропускали через шар активованого вугілля (методика наведена у п. 2.11.9). Відсутність токоферолів у одержаній олії перевіряли шляхом визначення періоду індукції (рис. 2.5). Характер залежності (пряма), яку ми бачимо на рис. 2.5 показує відсутність періоду індукції, тобто у зразку олії не міститься жодних АО і не відбувається гальмування процесу окиснення (не спостерігається наявність періоду індукції).

До соняшникової рафінованої олії з якої були вилучені токофероли додавали екстракт календули (2 % по відношенню до олії), тобто встановлювали інгібуючий вплив на зразок лише АО календули. Згідно з рис. 6.8 А період індукції склав 480 с.

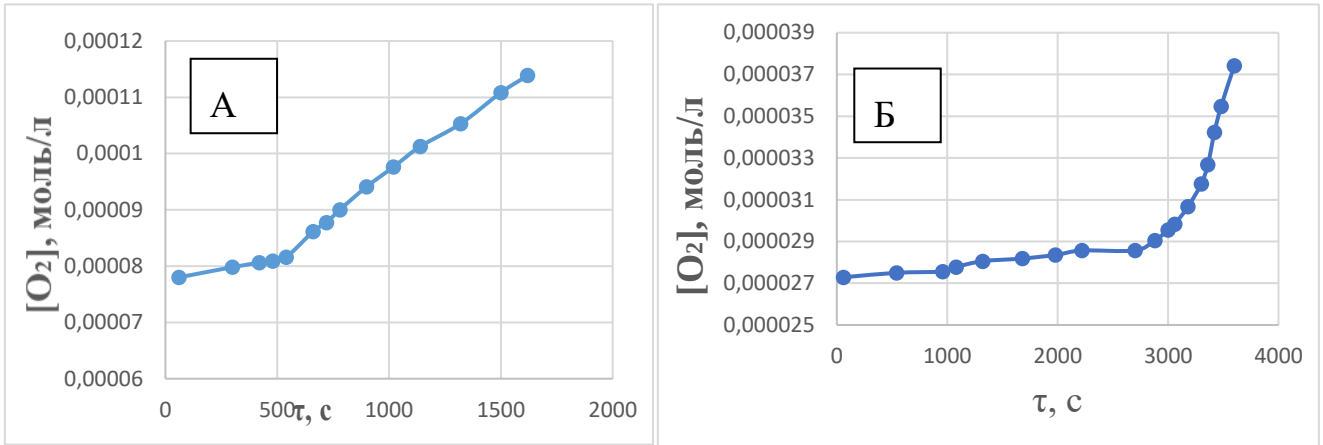


Рисунок 6.8 – Кінетика окиснення зразку соняшникової олії: А – з якої були вилучені токоферолі, 2 % екстракту календули; Б – з природним вмістом токоферолів та екстрактом пагонів чорниці в кількості 2 %; 70 °С, АІБН $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Дані щодо періодів окиснення зразку олії без токоферолів з додаванням екстрактів поліфенолів інших рослин наведені у табл. 6.12. Наведені дані свідчать про наявність інгібуючого ефекту одержаних екстрактів відносно окиснення олії: період індукції олії без вмісту АО з рослин дорівнює нулю, у зразках зі вмістом АО рослин період індукції спостерігається (рис. 6.8, Б, табл. 6.12).

Таблиця 6.12 – Періоди індукції окиснення олії без токоферолів у присутності екстрактів рослин

Водно-спиртовий екстракт рослини (одержані за п.2.10.1)	Період індукції окиснення олії, з якої були вилучені токоферолі та додані екстракти рослин (2 % по відношенню до олії), с	Період індукції окиснення олії з природним вмістом токоферолів та екстрактами рослин (2 % по відношенню до олії), с
Кора дубу	510	2460
Кропива	250	2340
М'ята	480	1920
Календула	540	2580
Пагони чорниці	305	2760
Без додавання екстракту	0	1320

Далі необхідно визначити сумарний антиоксидантний вплив токоферолів та

поліфенолів. Тобто визначити періоди індукції зразку олії з природним вмістом токоферолів та з доданою кількістю (2 %) екстрактів рослин. Одержані кінетичні криві (приклад на рис. 6.8 Б) свідчать про збільшення періоду індукції олії при наявності обох АО. Дані по кінетиці окиснення всіх зразків в присутності обох типів АО наведені у табл. 6.12 (остання колонка). Для встановлення характеру спільного впливу двох інгібіторів зіставляли між собою просту суму періодів індукції окремих компонентів (адитивний вплив $\Sigma\tau_i$) і бруто-ефективність їх суміші (τ_Σ) (п. 2.11.7). Якщо в результаті поєднання інгібіторів одержували більше значення в періодах індукції ($\Delta\tau$) в порівнянні з адитивним впливом інгібіторів, тобто ($\tau_\Sigma > \Sigma\tau_i$), то у поєднаному впливі інгібіторів встановлюється ефект синергізму.

Ефект синергізму оцінювали по формулі 2.8 та в відносних одиницях $\Delta\tau/\Sigma\tau_i \cdot 100\%$. Результати розрахунків наведені у табл. 6.13.

Спостерігається суттєва різниця в синергетичних ефектах між екстрактами з різних рослин та токоферолами (табл. 6.13) – від 3,2 до 48,4 %, що, імовірно, пов'язано з різним АО складом цих екстрактів. Таким чином в ході досліджень був доведений синергетичний ефект сумішей токоферолів та поліфенолів відносно інгібіювання процесу окиснення олії (рис. 6.9).

Таблиця 6.13 – Синергетичний ефект токоферолу та екстрактів рослин

Водно-спиртовий екстракт рослини	Ефект синергізму токоферолу та екстракту флавоноїдів у % ($\Delta\tau$)
Кора дубу	32,3
Кропива	25,8
М'ята	3,2
Календула	38,7
Пагони чорниці	48,4

Одержані дані синергетичних ефектів між поліфенолами та токоферолами олій також свідчить про доцільність застосування екстрактів рослин як ефективних інгібіторів окиснення олійно-жирових продуктів.

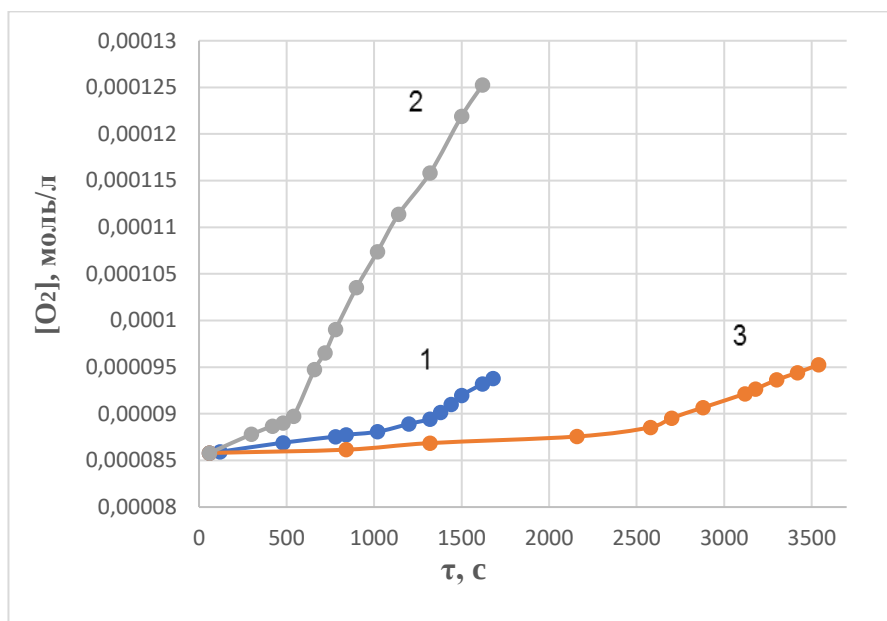


Рисунок 6.9 – Кінетика окиснення (70 °C, АІБН $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) зразків: 1 – соняшникової олії з природним вмістом токоферолів; 2 – олії без токоферолів, але з екстрактом календулі в кількості 2 %, 3 – олії з природним вмістом токоферолів та екстрактом календулі в кількості 2 %

6.5.2. Дослідження сумарних ефектів аскорбінової кислоти та АО деяких рослин щодо інгібування окиснення рослинного жиру

В розділі 6.4.2 встановлена доцільність застосування в процесі екстрагування АО харчових кислот, зокрема аскорбінової кислоти. Аскорбінова кислота є сильним АО, а також за рахунок здатності знижувати рН середовища дозволяє підвищити вихід АО в екстракт. Помічений ефект синергізму між аскорбіновою кислотою та АО рослин щодо гальмування окиснення соняшникової олії вирішено дослідити додатково.

Аскорбінову кислоту додавали до екстрагенту та проводили екстрагування за параметрами, описаними в п.2.10.2. Результати наведено у табл. 6.14. Період індукції окиснення соняшникової олії в присутності 0,2 г/кг аскорбінової кислоти в олії становив 2870 ± 50 с.

Таблиця 6.14 – Вплив на екстрагування АО з відходів рослин та на кінетику окиснення соняшникової олії аскорбінової кислоти

Найменування антиоксиданту	Параметри екстрагування	Кількість екстрагованих речовин, %		Період індукції окиснення сон. олії в присутності екстрагованих з аскорбіновою кислотою АО (200 мг/кг олії), с	Антиоксидантна активність (АОА)
		Без аскорбінової кислоти	В рез-ті введ. аскорбінової кислоти *		
1	2	3	4	5	6
Картопляні шкірки	Температура - 60 °С, тривалість – 8 годин, етанол – 70 %, вода – 30 %, гідромодуль 1:5	4,7 ± 0,21	5,8 ± 0,15	5450 ± 60	4,01
Лушпиння цибулі		2,9 ± 0,18	3,6 ± 0,09	6660 ± 30	4,90
Кісточки та шкірки томатів		3,5 ± 0,10	4,2 ± 0,23	4620 ± 70	3,40

* Визначалась кількість екстрагованих речовин з відрахуванням кількості введеної аскорбінової кислоти, % по відношенню до наважки рослинної сировини

В присутності аскорбінової кислоти підвищується вихід екстрактивних речовин. Для визначення цього ефекту з маси наважки екстрагованих речовин відраховувалась маса введеної аскорбінової кислоти. Результат – додаткове вилучення екстрактивних речовин під впливом кислоти у % по відношенню до маси наважки відходів рослин (колонка 4 табл. 6.14). Таким чином аскорбінова кислота позитивно впливає на екстрактивність біологічно активних речовин рослин у водно-спиртовому розчиннику.

Періоди індукції (колонка 5 табл. 6.14) при окисненні соняшникової олії в присутності сумішей рослинних АО і аскорбінової кислоти суттєво більші за періоди індукції в присутності лише екстрактів рослинних АО (табл. 6.2). АОА суміші лушпиння цибулі та аскорбінової кислоти дорівнює 4,90, тобто період індукції окиснення соняшникової олії подовжено майже в 5 разів. АОА для сумішей

аскорбінової кислоти та шкірки картоплі та томатів дорівнює 4,01 та 3,40 відповідно.

Однак для дослідження взаємного впливу цих АО необхідно дослідити їх вплив на кінетику окиснення соняшникової олії окремо. Токоферолі були вилучені з соняшникової олії за допомогою активованого вугілля (п. 2.11.9). Їх відсутність у одержаній олії перевіряли шляхом визначення кінетики окиснення олії. Далі досліджували кінетику окиснення соняшникової олії без токоферолів. До соняшникової олії додавали 0,2 г/кг АО, одержаних екстрагуванням рослин, 0,2 г/кг олії аскорбінової кислоти (до олії вводили водний розчин аскорбінової кислоти, воду випаровували під вакуумом) та їх суміш (0,1 г/кг аскорбінової кислоти та 0,1 г/кг АО з рослин). Результати наведено у табл. 6.15.

Таблиця 6.15 – Результати кінетики окиснення сон. олії без токоферолів в присутності екстрактів з відходів рослин, аскорбінової кислоти та їх сумішей

Джерело АО	Період індукції окиснення соняшникової олії в присутності екстрактів рослин, с	$\Sigma \tau_i$, с	Період індукції окиснення сон. олії в присутності екстрактів рослин та аскорбінової кислоти, с	Синергізм одержаних антиоксидантів та аскорбінової кислоти, % ($\Delta \tau / \Sigma \tau_i$) $\times$ 100%
1	2	3	4	5
Картопляні шкірки	570 $\pm$ 30	1050	1710 $\pm$ 60	38,6
Лушпиння цибулі	640 $\pm$ 20	1120	1540 $\pm$ 50	27,3
Кісточки та шкірки томатів	450 $\pm$ 30	930	1780 $\pm$ 70	47,7

Ефект синергізму оцінювали за методикою 2.11.7. Період індукції соняшникової олії без токоферолів з 0,2 г/кг олії аскорбінової кислоти дорівнював 480 с. Ефект синергізму оцінювали по формулі 2.8. Він є суттєвим для всіх досліджених зразків (колонка 5, табл. 6.15). Максимальний – для аскорбінової кислоти і екстракту томатів. Механізм ефекту синергізму між АО досліджених рослин та аскорбіновою кислотою пов'язаний, імовірно, з регенерацією

феноксильних радикалів, що утворюються під час окиснення фенольних сполук рослин за допомогою аскорбінової кислоти. Таким чином ці радикали повторно вступають у реакції обриву ланцюгів окиснення і додатково гальмують цей процес.

6.6. Дослідження методу введення гідрофільних АО до жирів

Одержані екстракти є гідрофільними системами і не розчиняються в жирах. Тому в присутності водно-спиртових розчинів АО не створюється стабільна жирова система і вилучені АО недостатньо ефективно гальмують окиснення всього об'єму жиру. Нами викладено робочу гіпотезу про можливість одержання стабільної системи, що складається з олії та водно-спиртового розчину АО, який диспергується в олію з розміром часток до 100 нм. Ці системи з гранично високим ступенем дисперсності (розмір d часток в таких системах лежить в інтервалі від 1 до 100 нм) називають ультрадисперсними системами [244]. Численні дослідження показали, що при переході від мікро- до наночасток відбуваються якісні зміни багатьох фізико-хімічних властивостей систем, у тому числі розчинності (розділ 1.5).

Нами було запропоновано вносити екстракт АО наступним чином: водно-спиртовий розчин АО вноситься до рослинного жиру, додається емульгатор, система диспергується до розмірів часток не більше 2–3 мкм. Залишки води і/або спирту відганяються під зниженим тиском. В об'ємі жирової основи залишаються молекули АО, дисперговані настільки тонко, що не виводяться зі складу гідрофобної системи. Тобто після випаровування молекул розчинника діаметр гідрофільної фази зменшується до нано-розмірів.

Розміри часток одержаної суміші гідрофільний АО – олія визначали за допомогою світлового мікроскопу. Гідрофільну частину забарвлювали водорозчинним барвником. Максимальна роздільна здатність світлового мікроскопу становить 0,2 мкм. Встановлено, що розмір часток одержаної емульсії (водно-спиртовий розчин антиоксиданту та олія) становить 2–3 мкм. Розмір часток АО після випаровування води та спирту визначали розрахунковим шляхом: вміст АО у водно-спиртовому розчині становить приблизно 3 %, таким чином, після випаровування

розчинників діаметр часток дисперсної фази зменшується більше ніж на 2 порядки і дорівнює значенням, меншим за 100 нм.

З метою зниження енерговитрат на диспергування та підвищення дисперсності водорозчинного АО у суміш введено емульгатор. Пропонується введення емульгатору, який здатен підтримувати стабільність емульсії 2-го типу. В роботі використовувався емульгатор моно- і дігліцероли рослинних олій Е 471.

Ефективність розробленого методу введення гідрофільного АО до гідрофобної системи перевірялась візуально – встановлено відсутність розшарування одержаної системи при її зберіганні. Розшарування одержаної системи не спостерігалось при її зберіганні впродовж 2 місяців, подальші дослідження було припинено, оскільки контрольний одиничний зразок суспензії лишався прозорим на протязі більше року.

Також досліджено ефективність інгібування процесу окиснення соняшникової олії АО, внесеними за запропонованою методикою. Досліджено кінетику окиснення олії в «нативних умовах», тобто за температурою 25 °С в присутності кисню та світла (методику наведено у пункті 2.11.6) та паралельно олії з доданими 2 % водно-спиртового розчину кори дубу. Як видно з рис. 6.10 період індукції соняшникової олії склав 21 добу, для соняшникової олії з додаванням АО – 37 діб.

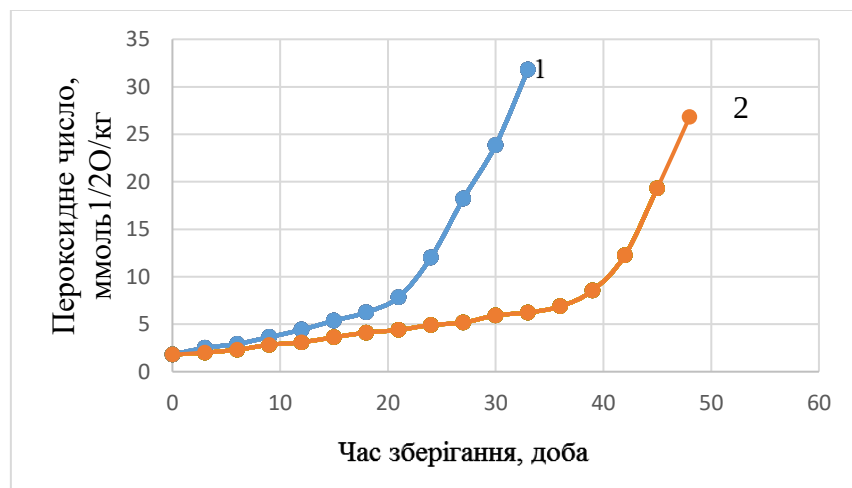


Рисунок 6.10 – Кінетика окиснення за даними ПЧ соняшникової олії без АО (1) та олії з додаванням АО за розробленим методом (2), температура 25 °С

Тобто строк зберігання олії виріс у 1,8 рази, що корелюється з даними рис. 6.11, одержаними за умов вискотемпературного ініційованого окиснення тих же зразків (стандартна методика за п. 2.11.1). Така гарна кореляція, на нашу думку, крім іншого, також свідчить про доцільність застосування вискотемпературного швидкого методу дослідження кінетичних параметрів окиснення жирів, який використовується у цій роботі.

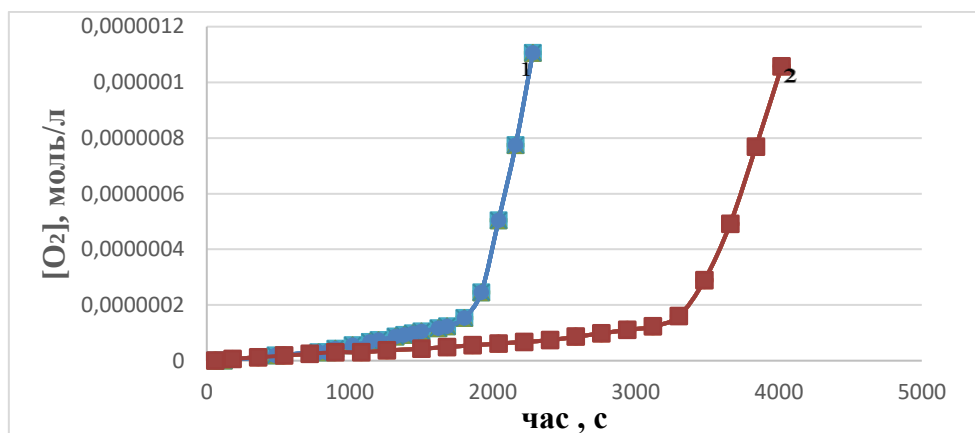


Рисунок 6.11 – Кінетика окиснення соняшникової олії (1) та соняшникової олії зі вмістом екстракту кори дубу (2) в кількості 2 %, при температурі дослідження 70 °С та кількості АІБН $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

6.7. Дослідження доцільності та ефективності використання одержаних рослинних АО в технологіях жирів

В розділі 6.2 було одержано низку АО, які показали свою ефективність щодо гальмування окиснення рослинних жирів в умовах досліджень (температура 90 °С, наявність перемішування тощо). Однак умови використання жирів в харчовій промисловості сьогодні різноманітні. До основних способів збереження/використання рослинних жирів слід віднести: окиснення при 90 °С (температура, характерна для переробляння, очищення жирів тощо, при ній відбувається швидке окиснення жирів), при 25 °С (збереження олій у відкритій пляшці) та смаження олії за температури 180 °С (використання як фритюрного жиру, жирів у випічці тощо). У всіх випадках окиснення відбувається при доступі кисню повітря. Також відомо, що різні АО за різних умов використання жирів змінюють свою ефективність. Деякі підвищують ефективність з ростом температури обробки,

інші – навпаки, деякі є ефективними лише короткий час окиснення, дія інших більш пролонгована [134].

6.7.1. Дослідження кінетики окиснення соняшникової олії (за зміною ПЧ) в присутності одержаних АО

Вплив одержаних з листя ожини та чорної смородини АО на гальмування окиснення соняшникової олії був перевірений шляхом дослідження кінетики змін пероксидних чисел (табл. 6.16) під час окиснення соняшникової рафінованої олії за температури 90 °С. Методика – п. 2.11.5. Визначення кінетики окиснення жирів по значенням ПЧ є більш традиційним за використаний нами метод ініційованого прискореного окиснення у рамках волуметричного дослідження. Тому, не дивлячись на обмеженість даних (пероксида є лише одними з багатьох продуктів окиснення і не демонструють всієї проблематики окиснення), необхідно встановити вплив одержаних за запропонованою методикою АО на кінетику окиснення соняшникової олії за традиційним методом досліджень також.

Таблиця 6.16 – Результати порівняльного окиснення (ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг) соняшникової олії з/без АО в результаті окиснення при температурі 90 °С та доступі кисню

Час окиснення, година	Без АО (контроль)	ВНА, 0,2 г/кг	Ожина листя, 0,2 г/кг	Чорна смородина листя, 0,2 г/кг
0	1,06	1,06	1,06	1,06
2	2,11	2,01	1,84	1,97
5	4,35	3,78	3,09	3,37
8	8,22	5,53	3,91	4,98
10	11,93	8,08	5,53	6,85
12	17,34	12,38	7,06	10,23
15	29,33	21,3	9,24	16,41

Олія зі вмістом АО проявляла суттєво більшу стійкість до окиснення порівняно з контролем. Натуральні АО були помітно більш ефективні за бутілгідроксіанізол.

Наприкінці окиснення вміст пероксидів у олії, що містила ВНА був на 27 % меншим, ніж у контролі, у олії, що містила біологічно активні речовини: листя чорної смородини – на 44 % меншим, ніж у контролі, а у олії, що містила біологічно активні речовини листя ожини – на 68 % меншим, ніж у контролі. Це ще раз доводить перспективність одержання АО зі згаданої рослинної сировини України, а перш за все з відходів виробництва рослинної сировини, наприклад, ожини.

6.7.2. Порівняльне дослідження ефективності одержаних АО щодо гальмування окисних і гідролітичних процесів під час фритюрного смаження

Використання рослинних олій як фритюрних жирів є одним з найбільш травматичних для олій способів їх застосування. Фритюрне смаження зазвичай проводять в межах температур 150 – 190 °С, що призводить до окиснення, гідролізу та полімерізації жирів [179]. Соняшникова олія використовувалась для смаження у фритюрі картопляних чіпсів. Впродовж 8 днів смаження встановлювались такі параметри, як КЧ, ПЧ та АЧ. Методика дослідження наведена у п. 2.11.10. Результати наведено на рис. 6.12 – 6.14. Результати порівнювали з соняшниковою олією, в яку були внесені з використанням ультразвуку 0,2 г/кг або 1 г/кг екстрагованих речовин кори калини. Як позитивний контроль застосовували соняшкову олію з дозволеною кількістю (0,2 г/кг) ВНА (рис. 6.8 – 6.10).

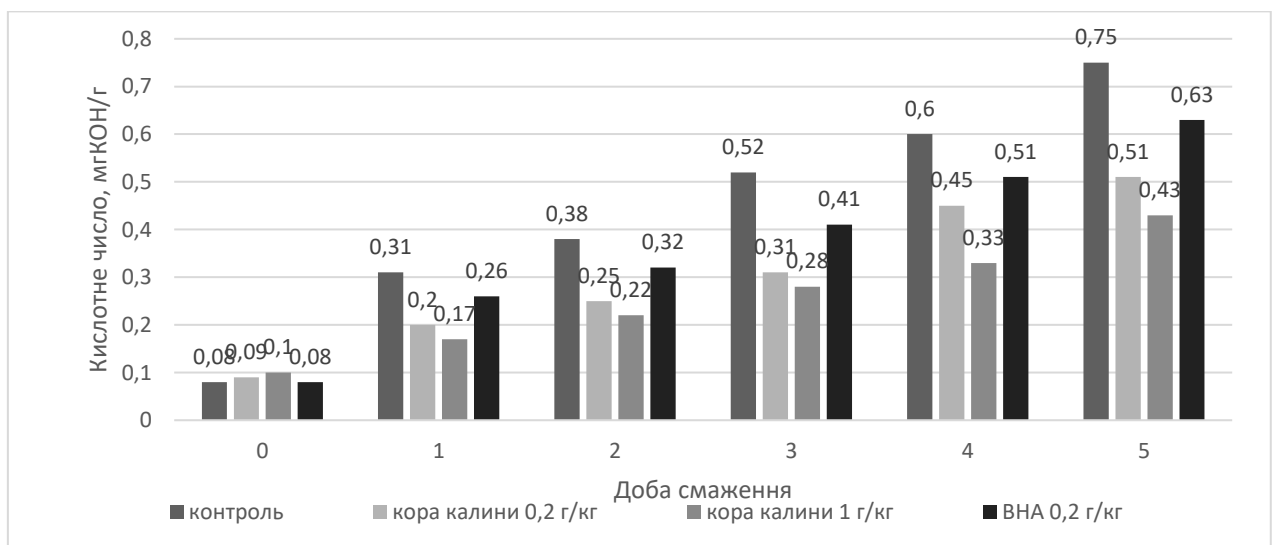


Рисунок 6.12 – Кінетика кислотного числа соняшникової олії без/з АО в процесі смаження у фритюрі

КЧ всіх зразків олії зростає з кожним новим циклом смаження. Кора калини в кількості і 0,2 і 1,0 г/кг ефективно захищала соняшникову олії від гідролізу впродовж всіх днів смаження. Її інгібуючий ефект був помітно вищий за ефективність ВНА. Найменше КЧ в кінці смаження мав зразок соняшnikової олії з 1 г/кг екстракту кори калини – 0,43 мг/кг, що на 43 % менше ніж у контролі (зразку без АО).

Результати досліджень (рис. 6.13) показують, що слідування за якісними змінами соняшnikової олії в процесі смаження шляхом використання ПЧ є некоректним – значення цього показника змінюється досить хаотично. Така картина спостерігається внаслідок швидкого руйнування під впливом високої температури смаження (180 °C) гідропероксидів з утворенням вторинних продуктів окиснення.

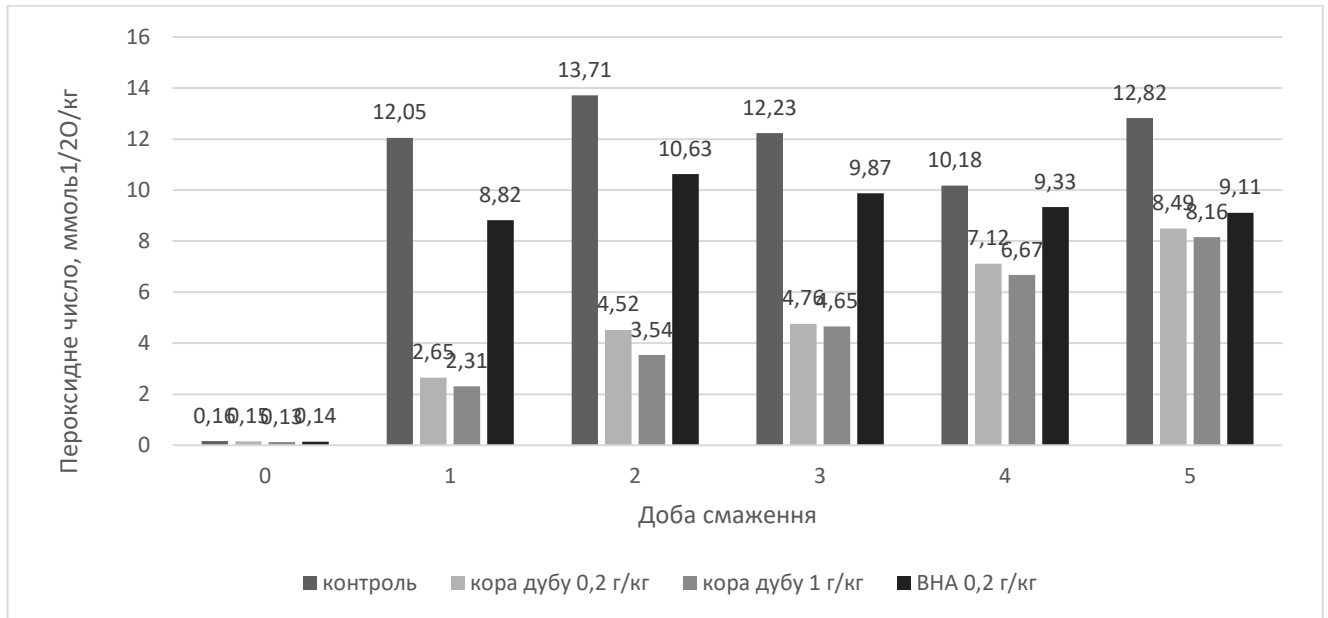


Рисунок 6.13 – Кінетика ПЧ соняшnikової олії без/з АО в процесі смаження у фритюрі

Більш доцільним представляється використання даних показнику анізидинове число (рис. 6.14). Однак слід зазначити, що впродовж перших двох-трьох діб смаження, кора калини успішно стабілізувала олії щодо утворення гідропероксидів на відміну від ВНА. Навіть через 5 днів смаження олія, збагачена АО задовольняє вимогам НД по значенню показника пероксидне число (рис. 6.13).

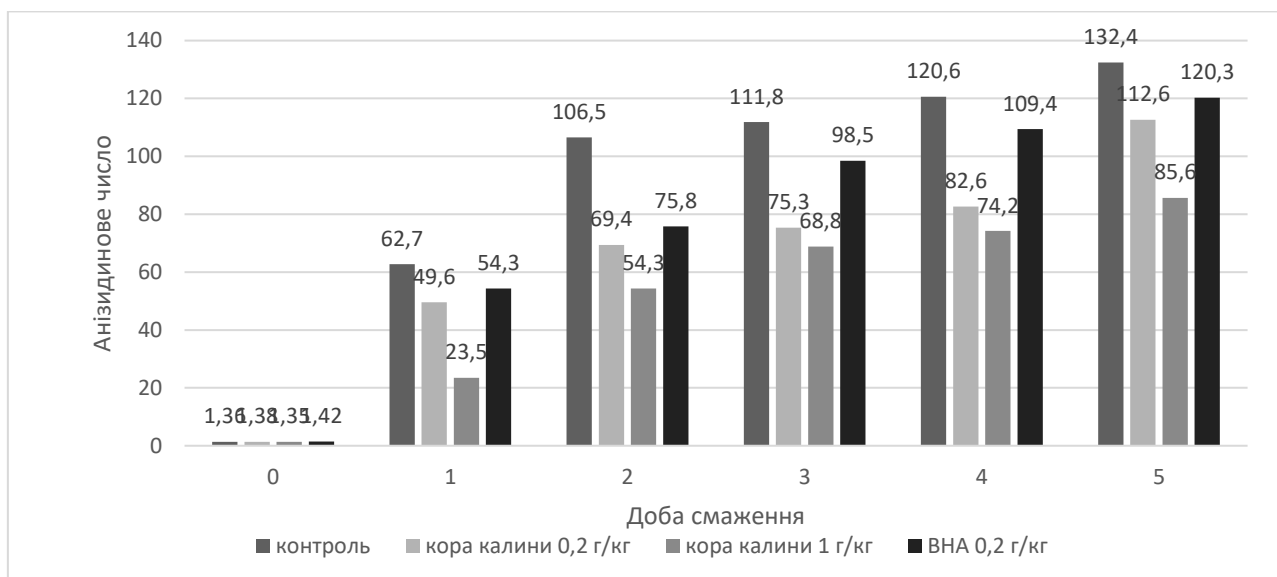


Рисунок 6.14 – Кінетика анізидинового числа соняшникової олії без/з АО в процесі смаження у фритюрі

Зразки поступово накопичували карбонільні сполуки в процесі смаження (рис. 6.14). Усі АО помітно інгібували утворення нелетких карбонільних сполук під час смаження у фритюрі, але більш ефективно АО з кори калини. Найменшим значенням АЧ характеризувався зразок соняшникової олії з 1,0 г/кг екстракту кори калини – 85,6, що на 35,3 % менше ніж у контролі (зразку без АО). Імовірно, ВНА з молекулярною масою 180,24 г/моль більш швидко випаровується в процесі смаження [154] порівняно з АО комплексом кори калини. Так, молекулярна маса катехіну – основного флавоноїду калини складає 458,37 г/моль. Також катехін містить п'ять активних гідроксильних груп, які відповідають за антиоксидантну активність цієї молекули. Кількість гідроксильних груп ВНА – одна. Також можливе явище синергізму між різними АО складного комплексу АО кори калини. Все це може пояснити більшу ефективність екстрагованого з кори калини АО порівняно з синтетичним ВНА.

6.7.3. Дослідження впливу АО, одержаних з відходів рослинництва на якісні показники соняшникової олії

Також досліджувався вплив АО, одержаного екстрагуванням лушпиння цибулі на зміну показників окиснення олії в процесі її зберігання. Олія зберігалась

при доступі кисню повітря при температурі навколишнього середовища 25 °С впродовж 1 місяця. Результати наведено у табл. 6.17.

Зберігання олії, введення АО практично не вплинуло на її кислотне число. Кількість пероксидів збільшилася у зразку олії, що не була захищена АО помітно (з 1,09 до 14,6 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг) та цей показник був стабільний в зразку олії з АО. Анізидинове число практично не змінилося. Як відомо, вторинні продукти окиснення повільно утворюються в ході низькотемпературного окиснення [264]. Таким чином, доведено ефективність захисту соняшникової олії щодо процесу окиснення в нативних умовах АО зі лушпиння цибулі.

Результати дослідження впливу АО на кінетику окиснення жиру при температурі 25 °С наведено у розділі 6.6.

Таблиця 6.17 – Якісні показники соняшникової олії до та після введення АО

Назва показника	Олія соняшников дезодорована	Олія соняшникова дезодорована через 1 місяць зберігання	Олія соняшникова дезодорована через 1 місяць зберігання зі вмістом АО з лушпиння цибулі (200 мг/кг олії)
Кислотне число, мг КОН/г	0,62 ± 0.20	0,66 ± 0.22	0,69 ± 0.17
Пероксидне число, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	1,09 ± 0.11	14,6 ± 0.19	2,1 ± 0.09
Анізидинове число	1,22 ± 0.34	1,31 ± 0.30	1,28 ± 0.33
Колірне число, мг йоду	8	8	8
Смак та запах	Смак знеособленої олії, без запаху		

6.7.4. Розроблення концепції доцільності застосування рослинних АО в технологіях жирів

Рафіновані рослинні жири, у тому числі соняшкову олію рідно використовують як салатні олії. На рафінованих рослинних жирах смажать різноманітні харчові продукти, їх застосовують як фритюрні жири, як основу для виробництва кулінарних, кондитерських жирів. Тобто для більшості випадків їхнього застосування характерне високотемпературні жорсткі умови, в результаті

яких жир починає інтенсивне окиснюватися. Тобто для одержання безпечних жирів або смажених харчових продуктів недостатньо зберігати жири в атмосфері інертного газу в закритих пляшках, як відбувається сьогодні. Необхідно підвищувати вміст антиоксидантів, втрачений під час рафінування жирів. Як показують результати досліджень з окиснення соняшникової рафінованої олії в процесі смаження картоплі, в олії накопичуються помітні кількості вторинних продуктів окиснення. Введення одержаного АО – кори калини, гальмує більш ефективно окисні та гідролітичні процеси в ході смаження соняшникової олії порівняно з тими ж кількостями синтетичного антиоксиданту ВНА.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

Одержано порівняльні дані антиоксидантної активності АО, вилучених водно-спиртовим екстрагуванням з низки рослин українського походження. Одержані екстракти рослин за їх ефективністю щодо гальмування окиснення соняшникової олії слід розташувати в ряд (введення в кількості 0,2 г/кг): меліса трава (АОА=2,91) > спірея трава (2,75) > коріння лопуху (2,72) > кора калини (2,53) > ожина листя (2,37) > пагони чорниці (2,20) > чебрець трава (2,11) > малина листя (2,01) > нагідки квіти (1,99) > кора дубу (1,96) > горобина чорноплідна (1,88) > кропива листя (1,77) > горобина звичайна (1,77) > розмарин листя (1,75) > ехінацея квіти (1,69) > петрушка (1,67) > рукола (1,65) > м'ята перцева листя (1,50) > ромашка лікарська (1,48) > кріп (1,41). Антиоксидантний вплив екстрактів спіреї та пагонів чорниці досліджено вперше. Вищу за ВНА антиоксиданту активність (по відношенню до соняшникової олії) виявили: меліса трава, спірея трава, коріння лопуху, кора калини, ожина листя, пагони чорниці, чебрець трава, малина листя, кора дубу, нагідки квіти, горобина чорноплідна, кропива листя, горобина звичайна, розмарин листя.

Експериментально доведено перспективність використання наступних неїстівних частин рослин ягідних культур як джерел ефективних щодо гальмування окиснення жирів АО: калина, ожина, малина, чорна смородина, чорниця. Виявлено, що ягоди цих рослин містять менш ефективні комплекси АО щодо гальмування

окиснення рослинних жирів порівняно з корою та листями. Одержані АО з рослин ягідних культур за їх антиоксидантною активністю слід розташувати в ряд: кора ожини (АОА=2,58) > кора калини (2,53) > листя ожини (2,37) > ожина пагони (2,32) > чорниця кора (2,24) > пагони ожини (2,20) > пагони чорниці (2,15) > листя чорниці (2,05) > кора малини (2,11) > ожина плоди (2,05) > кора чорної смородини (2,03) > листя малини (2,01) > листя калини (1,99) > плоди чорниці (1,86) > листя чорної смородини (1,82) > плоди калини (1,61) > плоди малини (1,60) > плоди чорної смородини (1,56).

Вперше визначена АОА відносно соняшникової олії АО, одержаних водно-спиртовим екстрагуванням картопляної шкірки, лушпиння цибулі, кісточок та шкірок томатів, яка становила: 2,29; 3,17; 1,85 відповідно (введення АО в кількості 0,2 г/кг олії). Тобто доведено, що екстракти лушпиння цибулі та картопляних шкірок є високоефективними АО жирів.

На основі результатів факторних експериментів та обробки одержаних поліномів визначена раціональна концентрація етилового спирту в сумішах вода-етанол, застосованих для екстрагування АО з рослин – 70-80 %. Встановлений позитивний вплив тривалості екстрагування без утворення екстремумів (на інтервалі 2 – 15 годин).

Експериментально встановлений подвійний позитивний вплив деяких харчових кислот на АОА екстрактів рослин: харчові кислоти впливають позитивно на вихід екстрактивних речовин з рослин і, одночасно, призводять до додаткового подовження періоду індукції олії при введенні одержаного АО. Найбільш ефективно на процес вилучення екстрактивних речовин з кори дубу впливає лимонна кислота (при всіх введеннях концентраціях кислоти). Найбільш ефективно подовжує період індукції соняшникової олії АО, одержаний при застосуванні аскорбінової кислоти (з 1320 с до 4680 с). Найменшою ефективністю з досліджених кислот характеризувалась молочна. В цілому всі досліджені харчові кислоти помітно підвищують вихід екстрактивних речовин та подовжують строк зберігання жиру.

Доведено, що лужне середовище не впливає позитивно на вихід екстрактивних речовин в процесі водно-спиртового екстрагування рослинної сировини. Одержані

екстракти також не подовжують період індукції більше за контроль (екстракт, одержаний простим водно-спиртовим екстрагуванням).

Доведений позитивний вплив нвч-опромінення на швидкість екстрагування АО з рослинної сировини та вихід екстрактивних речовин. Під впливом нвч-опромінення швидкість екстрагування АО підвищується у 8 разів, при цьому вихід екстрактивних речовин підвищується у 1,5 рази (для кори дубу). Проводити екстракцію в нвч-полі (частота 2,450 ГГц., потужність 300 Вт) довше 15 хв. недоцільно через те, що кількість екстрактивних речовин збільшується несуттєво.

Вперше показано, що ферментне екстрагування рослинних АО в поєднанні зі застосуванням натурального емульгатору – суміші фосфоліпідів є суттєво більш ефективним порівняно зі звичайним водно-спиртовим екстрагуванням. В присутності 0,1 % суміші Пектоладу (містить пектиназу) та Целлюладу А (комплексний ферментний препарат містить целюлазу, β -глюканазу і ксиланазу) та 1 % соняшникового гідратаційного осаду вихід біоактивних речовин з кори калини збільшився на 186 % (порівняно з контролем – звичайним водно-спиртовим екстрагуванням). Для коріння лопуху це збільшення становило 144 %. Присутність фосфоліпідів також позитивно впливає на ефективність екстрагування – у відсутності соняшникового гідратаційного осаду з коріння лопуху вилучилось лише на 130 % більше екстрактивних речовин. Одночасно при тих же кількостях введеного АО спостерігалась різниця в АОО екстрактів, одержаних за традиційною методикою і шляхом ферментативного екстрагування: 0,2 мг/кг олії кори калини (звичайне екстрагування) подовжило період індукції соняшникової олії у 2,51 рази, 0,2 мг/кг олії кори калини (ферментне екстрагування) подовжило період індукції соняшникової олії у 2,82 рази. Для екстрактів коріння лопуху ці значення становлять 2,64 та 2,88 рази відповідно. Всі ці результати помітно вищі за ефективність інгібування окиснення соняшникової олії ВНА. Його присутність в тій же кількості (0,2 г/кг) подовжила період індукції олії у 1,69 разів.

Доведена наявність синергетичних ефектів між одержаними АО рослин та токоферолами. В цифровому вигляді ефект синергізму між токоферолами

соняшникової олії (звичайний вміст у дезодорованій олії) та екстрактом рослини має такі значення ($\Delta\tau$), %: з кропивою – 25,8; з корою дубу – 32,; з м'ятою – 3,2; з календулою – 38,7; з пагонами чорниці – 48,4. Одержані дані синергетичних ефектів між поліфенолами та токоферолами олій також свідчить про доцільність застосування екстрактів рослин як ефективних інгібіторів окиснення олійно-жирових продуктів.

Встановлений синергетичний ефект між аскорбіноювою кислотою та комплексом АО лушпиння цибулі, шкірки картоплі та томатів, який у численному значенні становить 38,6; 27,3 та 47,7 % відповідно. Також встановлювались синергетичні ефекти щодо гальмування окиснення соняшникової олії між трьома антиоксидантами – токоферолами олії, аскорбіноювою кислотою та вилученими АО зазначених рослин. Вони становили 55,2; 66,2 та 48,7 % відповідно.

Вперше доведена більша за ВНА ефективність комплексу АО з кори калини, одержаного водно-спиртовим екстрагуванням на якісні показники соняшникової олії під час смаження у фритюрі. Також АО з листя ожини та чорної смородини більш ефективно за ВНА гальмують окиснення соняшникової олії при температурі 90 °C: через 15 годин окиснення ПЧ олії дорівнювало 21,3; 9,24 та 16,41 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг відповідно. АО з лушпиння цибулі ефективно гальмував утворення гідропероксидів у соняшниковій олії, яка зберігалась при 25 °C впродовж 1 місяця при доступі кисню: її ПЧ дорівнювало 14,6 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг наприкінці зберігання, а при внесенні 0,2 г АО/кг олії – 2,1 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг. При внесенні 2 % екстракту кори дубу строк зберігання соняшникової олії виріс у 1,8 рази (за температури збереження 25 °C). Таким чином підтверджено висунуту концепцію доцільність впровадження рослинних АО в технології жирів.

Перелік опублікованих праць за темою розділу 6 наведено у [245-251].

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНОГО ПСУВАННЯ РОСЛИННИХ ЖИРІВ

Превентивні методи (використання антиоксидантів) зменшення вмісту продуктів окиснення в рослинних жирах розглядались в розділі 6, але вони не дають відповіді на запитання, як знизити ризики застосування жирів, які вже накопичили небезпечні кількості продуктів окиснення. З точки зору покращення якості олійножирової продукції необхідно запропонувати та дослідити методи виведення продуктів окиснення зі складу жирів. Також важливим є питання наявності кореляції між вмістом продуктів окиснення та утворенням під час дезодорування інших токсичних компонентів жирів - 3-MCPD-ефірів, ефірів гліцидолу. Наведені в літературі дані дають з цього приводу суперечливі результати (розділ 1). Контролювати процес окиснення продукції на підприємствах також допоможе розроблення швидкого методу прогнозування строків зберігання рослинних жирів.

Таким чином можна сформулювати наступні задачі дослідження:

- отримати суму кінетичних даних процесу окиснення рослинних жирів, дослідити швидкий метод встановлення строків зберігання рослинних жирів, який буде враховувати всі фактори, що впливають на окиснення жирів. Провести порівняння різних методів на однакових зразках;
- запропонувати та дослідити методи вилучення первинних і вторинних продуктів окиснення зі складу рослинних жирів;
- дослідити вплив вмісту первинних і вторинних продуктів окиснення на утворення відчуття згіркнення в рослинних жирах;
- дослідити вплив продуктів окиснення та інших попередників на вміст 3-MCPD-ефірів, ефірів гліцидолу в дезодорованих рослинних жирах.

7.1. Розроблення швидкого методу визначення строків зберігання рослинних жирів

На первинному етапі зберігання жирів кисень практично не поглинається та

окиснення продукту проходить дуже повільно. Цей період (період індукції) закінчується з початком швидкого накопичення в жирі продуктів окиснення (розділ 1). Тобто період індукції і є терміном зберігання жиру. Його можна визначати підвищеній температурі окиснення та введенні ініціатору окиснення, тобто швидким методом (п. 2.11.1, 2.11.2). В значення цього параметру (тривалість періоду індукції) вже входять вплив всіх ініціаторів і інгібіторів окиснення, жирнокислотний склад жиру тощо.

Послідовність проведення методу описана у п. 2.11.11.

Досліджувався зразок нерафінованої лляної олії, одержаної методом холодного пресування з ПЧ 2,3 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг (початкова кількість ініціаторів окиснення). В результаті досліджень отримували кінетичні залежності кількості поглиненого зразком кисню за певний час (приклад, рис. 7.1, А).

Досліджувана олія окиснювалась при трьох температурах (70, 80 та 90 °C) та різній кількості ініціатору окиснення при кожній температурі (3 – 4 графіка для кожної температури дослідження). Різною кількістю ініціатора задавалася швидкість ініціювання. Декілька температур дослідження потрібні для виходу на залежність між швидкістю самоініціювання та температурою зберігання олії, що досліджується. Отримані на волюметричній установці дані перераховувались на швидкість окиснення зразку (приклад на рис. 7.1, Б). Всі одержані кінетичні залежності мають вигляд прямих (рис. 7.1 тощо), тому з даних графіків можна визначити швидкість окиснення шляхом визначення тангенсу куту нахилу до осі x. Швидкість окиснення лляної олії є різною (як і передбачалось) при різних температурах та різних кількостях введеного ініціатору окиснення АІБН. Одержані в результаті досліджень кінетичні дані окиснення зразку лляної олії зведені до табл. 7.1.

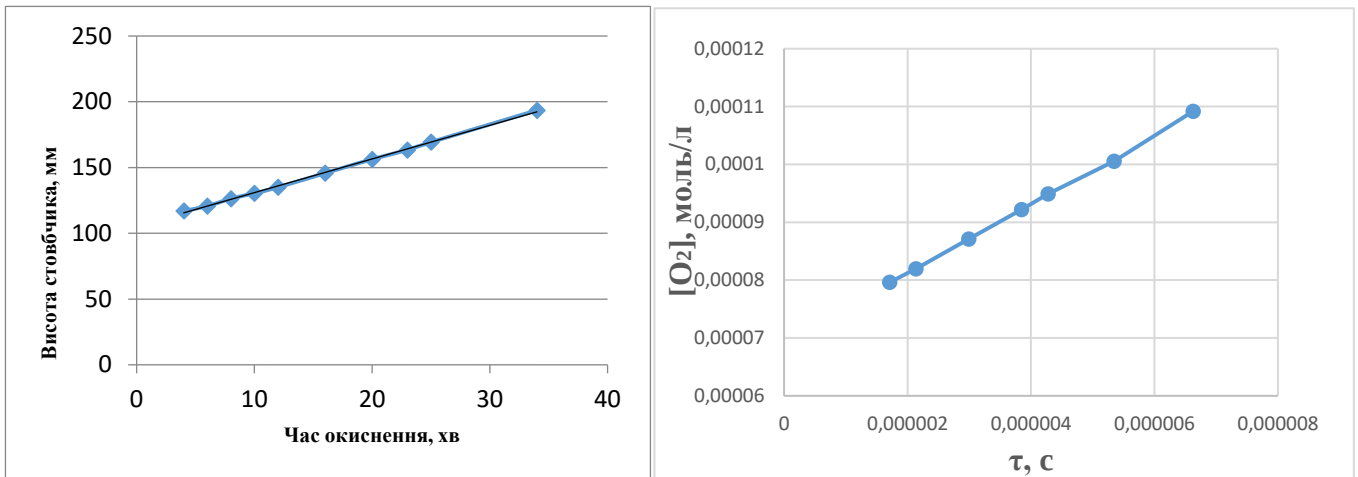


Рисунок 7.1 – Кінетика окиснення зразку лляної олії: А - при температурі дослідження 80 °С та кількості АІБН $4 \cdot 10^{-3}$, Б – в координатах СІ, 80 °С, кількість АІБН $2 \cdot 10^{-3}$

Таблиця 7.1 – Кінетичні параметри окиснення лляної олії

Температура, °С	Швидкість ініціювання, 10^{-8} моль/л*с	Швидкість окиснення, 10^{-6} моль/л*с
70	3,25	0,47
70	6,5	0,61
70	13,2	1,23
70	26,0	2,46
80	2,14	1,27
80	4,28	1,66
80	6,415	2,08
90	6,96	2,79
90	1,39	3,64
90	2,09	4,61

По одержаним даним побудовані залежності між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання при певній температурі (приклад для 90 °С на рис. 7.2).

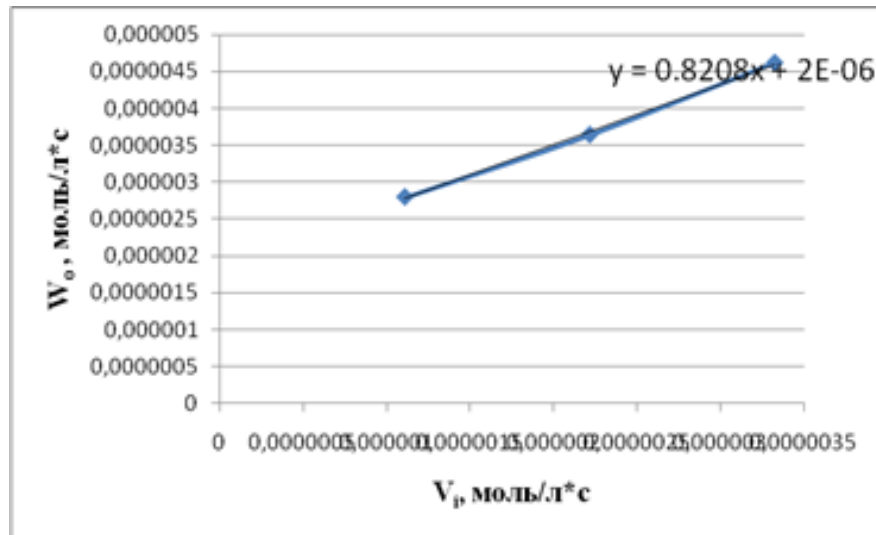


Рисунок 7.2 – Залежність між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання лляної олії при температурі дослідження 90 °С

Відрізок, який відсікає одержана пряма (рис. 7.2) на вертикальній осі є значенням швидкості самоініціювання олії при даній температурі (для окиснення лляної олії при 90 °С вона дорівнює $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л*с (вільний член рівняння на рис.7.2), тобто в координатах Арреніуса можна відкласти цю точку як -13,3 по осі $\ln W_c$ та 0,00275 по осі $1/T$. Тангенс куту нахилу на прямій рис.7.2 є параметром $(K_2/K_7) \cdot [RH] / (f \cdot n \cdot [InH])$. Визначивши цей параметр, а також $f \cdot n \cdot [InH]$ (на базі інших дослідів, які будуть наведені нижче), і враховуючи, що концентрація олії – $[RH]$ задається експериментатором, можна вирахувати величину K_2/K_7 . Ця величина є характерною для кожної олії.

Таким чином одержано значення залежності між швидкістю ініціювання та швидкістю окиснення у трьох точках (три різні температури дослідження). Одержані дані зображені на рис. 7.3, експериментальні точки лягли на пряму, що доводить вірність та точність досліджень. Також це доводить, що дані по значенням самоініціювання при різних температурах, підпорядковуються залежності Арреніуса. При екстраполяції прямої швидкості самоініціювання на більш низькі температури можна одержувати значення швидкості самоініціювання, при необхідних температурах, а за допомогою цієї величини визначати термін збергання досліджуваного зразку) при будь яких температурах зберігання жиру.

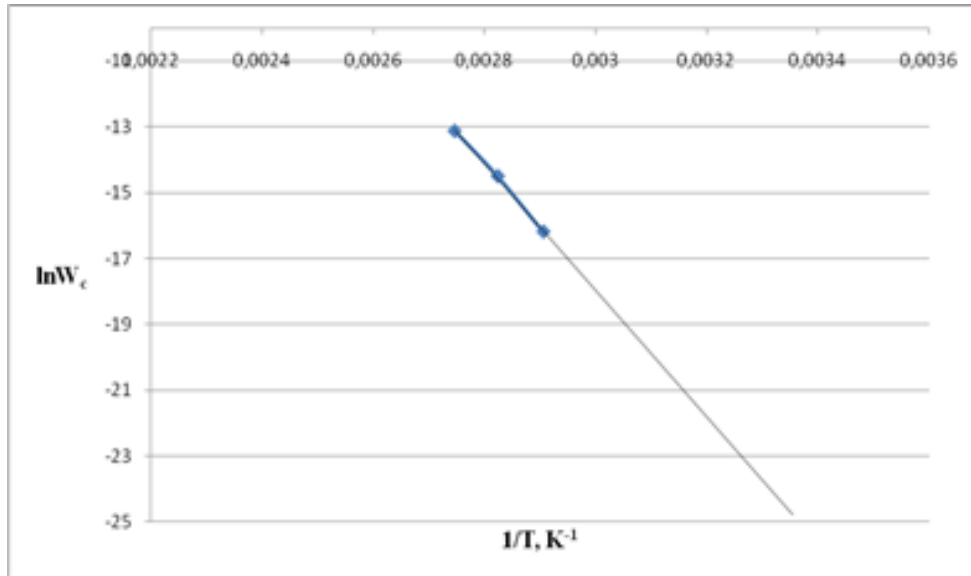


Рисунок 7.3 - Залежність між швидкість самоініціювання лляної олії та температурою в координатах Арреніуса

За наведеним графіком можна шляхом екстраполяції визначити швидкість самоініціювання лляної олії при температурі її зберігання. Температура 24 °C у координатах Арреніуса $1/T$, дорівнює 0,00336, за даними рис. 7.3 екстраполяцією одержуємо значення $\ln W_c = -24,8$, тобто швидкість ініціювання лляної олії при температурі 24 °C $W_c = 1,7 \cdot 10^{-11}$ моль/л*с.

Але згідно з залежністю (2.9) потрібно визначити концентрацію інгібітору у конкретному зразку лляної олії. Звичайно, можна скористуватися літературними даними, що до вмісту інгібіторів в оліях, але ці величини коливаються у досить широких межах. Але, якщо ми визначимо $f \cdot n \cdot [\ln H]$ для конкретної партії олії. Тоді вирахований термін зберігання (період індукції) - конкретної партії олії буде визначено зі значно більш високою точністю.

Для визначення концентрації інгібіторів олії по періоду індукції окиснення конкретного зразка лляної, потрібно було побудувати кінетичну криву окиснення цього зразка олії в умовах її самоініціювання (тобто без додавання АІБН). Слід зазначити, що при визначенні концентрації інгібітору в конкретній олії, природа цього інгібітору (можна, умовно, концентрацію будь якого інгібітору перераховувати на токоферол), вміст в олії синергістів (або антагоністів) не мають

значення для визначення періоду індукції окиснення (тобто терміну зберігання цієї олії при необхідній температурі). Хоча лляна олія окиснення відноситься до олій, які швидко окиснюються, без ініціатору окиснення досить важко вибрати температуру окиснення олії, при якій (в умовах самоініціювання) з використанням волюметричної установки період індукції складав би найзручнішу величину: від тридцяти до ста двадцяти хвилин. Шляхом підбору була вибрана температура самоокиснення лляної олії яка дорівнювала $64\text{ }^{\circ}\text{C}$. Графік окиснення зразку лляної олії наведено на рис.7.4.

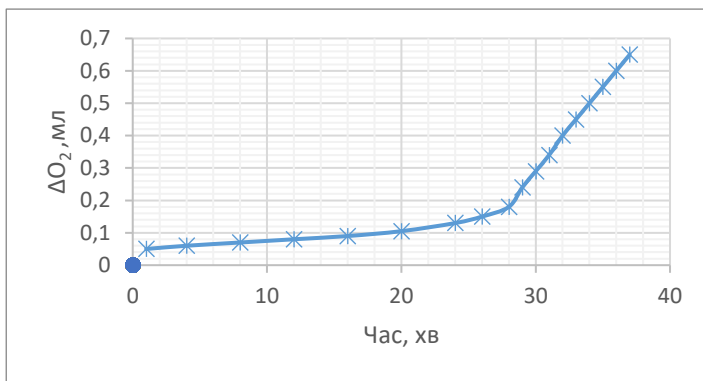


Рисунок 7.4 – Кінетика окиснення (без додаткових ініціаторів) зразку лляної олії при температурі $64\text{ }^{\circ}\text{C}$

За даними рис. 7.4 визначено період індукції лляної олії. Він дорівнює 1680 с.

За сумою одержаних даних можна визначити концентрацію інгібітору (в перерахунку на токоферол) за рівнянням 2.9. Для токоферолу (а саме він є інгібітором в лляній олії) $n=1$; $f=2,0$. V_i можна вирахувати за допомогою графіку 7.4 (при екстраполяції на температуру $64\text{ }^{\circ}\text{C}$, це 0,003 по осі $1/T$), тобто $V_i = 1,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л*с при температурі $64\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким чином $[\text{InH}] = 7,83 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Для розрахунку періоду індукції τ при $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ у нас уже є усі необхідні дані. Тоді за рівнянням 2.9 $\tau = 1,486 \cdot 10^6$ с. Якщо цю цифру перевести у доби $\tau = 17,19 \approx 17$ діб.

Для перевірки одержаних за швидким методом визначення строків зберігання даних визначали кінетику окиснення того ж зразку лляної олії найбільш класичним шляхом – за зміною пероксидних чисел олії. Лляна олія зберігається у відкритому скляному посуді при доступі (розсіяного) світла та кисню, при температурі навколишнього середовища $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (результати на рис. 7.5). З літературних даних відомо що в початковий період окиснення накопичуються переважно пероксидні

сполуки, кількість вторинних продуктів окиснення за цей період не збільшується більше ніж на 20%, тому достатньо коректно використовувати данні накопичення тільки пероксидних сполук.

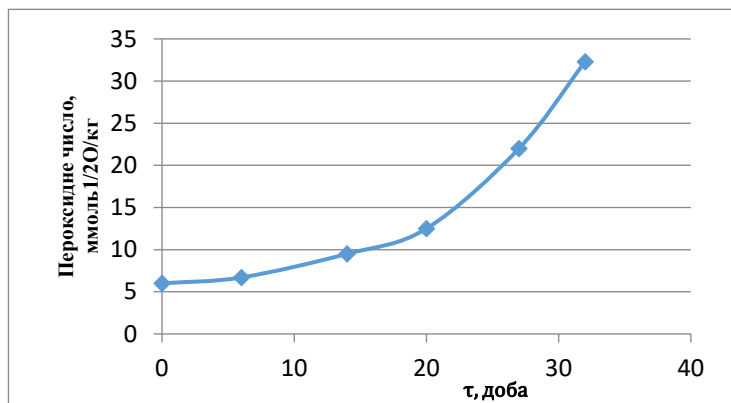


Рисунок 7.5 – Швидкість накопичення гідрпероксидів впродовж зберігання лляної олії при 24 °C

Період індукції лляної олії (рис. 7.5) при окисненні киснем повітря за температури 24 °C складає близько 19 діб. Значення періоду індукції окиснення цієї олії, одержане в прискорених умовах склало близько 17 діб. З урахуванням того, що при визначенні періоду індукції при 24 °C встановлювався вміст лише пероксидних сполук, без вмісту вторинних продуктів окиснення, одержаний період індукції має підвищене значення. Таким чином визначені різними способами (прискореним способом, та прикімнатній температурі (24 °C) періоди індукції зразку олії виявились приблизно (з цілком допустимою точністю) рівними.

Аналогічні дослідження були проведені ще для кількох олій.

Швидкість ініціювання соняшникової олії встановлювали шляхом внесення різної кількості ініціатору до зразку. Швидкість окиснення визначалась по періодам індукції зразку олії, одержаних при різній кількості ініціатору окиснення. Дослідження проводилось при температурах 90, 80 та 70 °C. При кожній температурі будували графіки залежності між швидкістю окиснення і швидкістю ініціювання (рис. 7.6).

Вільний член рівнянь на кожному графіку рис. 7.6 – це визначена швидкість самоініціювання соняшникової олії при даній температурі. Результати досліджень зведено до табл. 7.2.

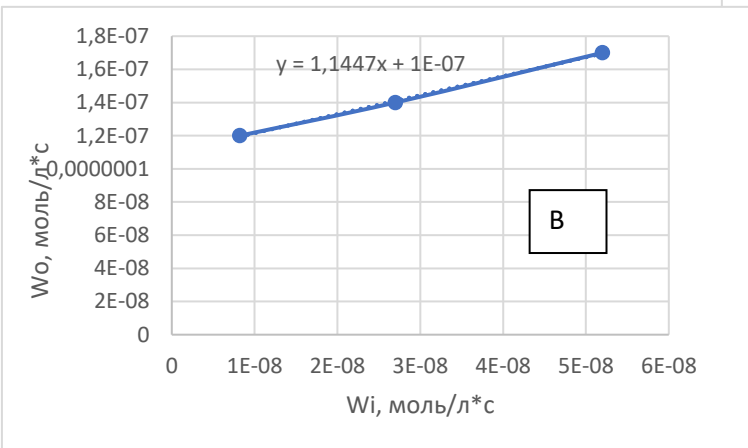
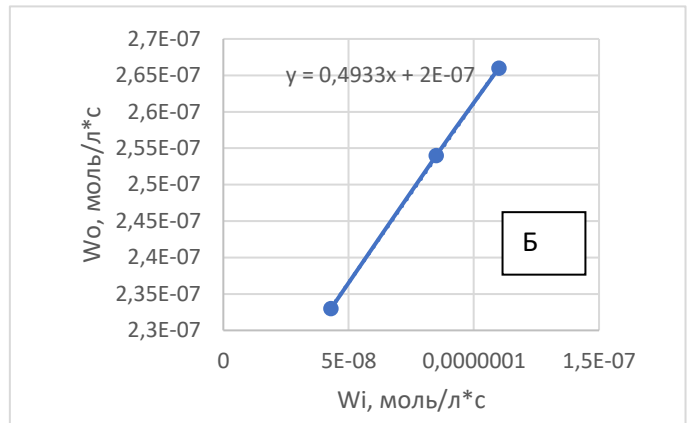
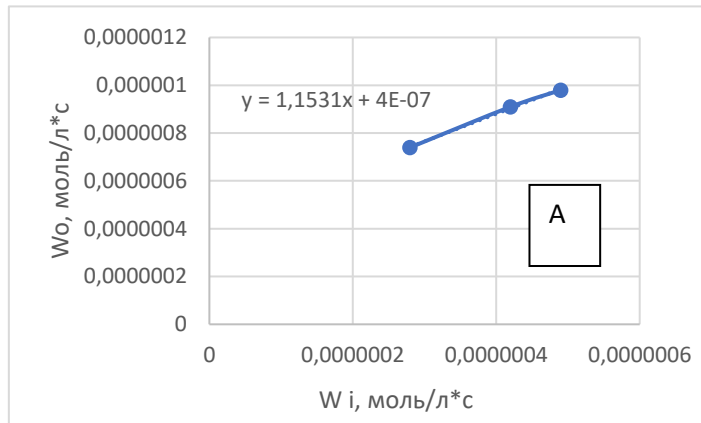


Рисунок 7.6 – Залежність між швидкістю окиснення та швидкістю ініціювання соняшникової олії при температурі дослідження А - 90 °С, Б - 80 °С, В - 70 °С

Таблиця 7.2 – Кінетичні дані окиснення зразку соняшникової олії

Температура дослідження, °С	Швидкість ініціювання W_i , моль/л*с	Швидкість окиснення W_0 , моль/л*с	Період індукції в умовах самоініціювання τ , с
90	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	4320
90	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	
90	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	
80	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-7}$	
80	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$2,44 \cdot 10^{-7}$	
80	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,66 \cdot 10^{-7}$	
70	$8,2 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	
70	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	
70	$5,2 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	

По даним табл. 7.2 після їх логаруфмування одержуємо залежність швидкості окиснення від швидкості ініціювання у так званих координатах Ареніуса. Ця пряма

(рис. 7.7) – значення швидкості самоінціювання. При її екстраполяції на задані температури зберігання олії, одержуємо строк зберігання олії. Залежність описується наступним рівнянням: $y = -40669x + 100,79$. $R^2 = 0,9962$.

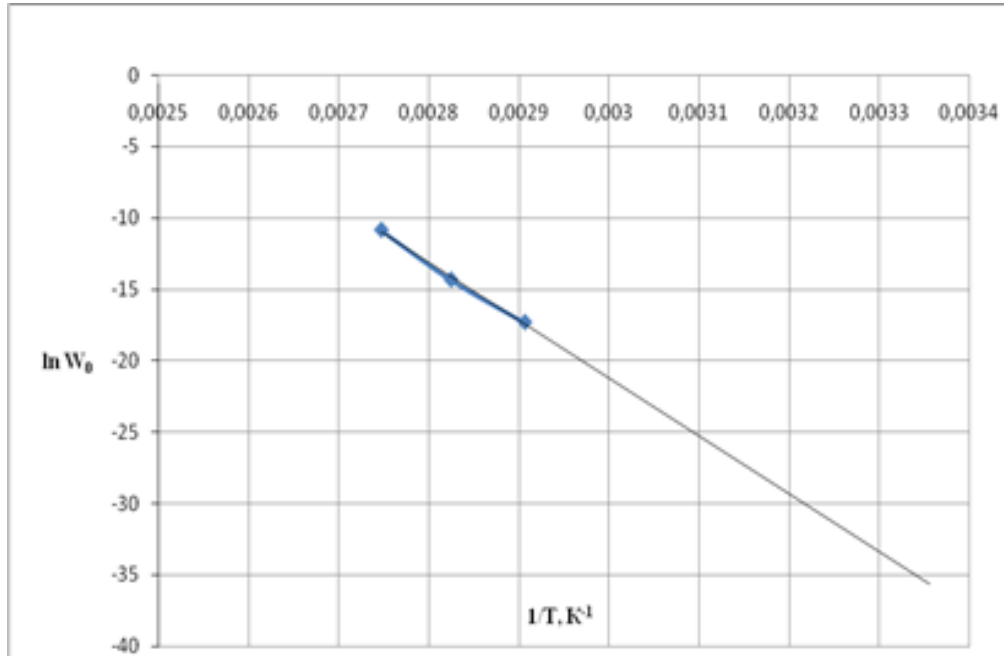


Рисунок 7.7 - Залежність між швидкістю окиснення та ініціювання зразку соняшникової олії у координатах Ареніуса

Для перевірки одержаних даних швидкої методики визначали кінетику окиснення зразку соняшникової олії, яка зберігалась у відкритому посуді при доступі світла та кисню, при температурі навколишнього середовища 24 °С. Він становив 24 доби.

Для одержання значення параметру $[InH]$ визначали період індукції окиснення соняшникової олії при температурі 90 °С в умовах самоокиснення. Він становив 4320 с (табл. 7.2). V_i для температури 90 °С становить $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л*с. Таким чином $\tau = 1,9 \cdot 10^7$ с (за формулою 2.9). Якщо цю цифру перевести у доби, то період індукції соняшникової олії становить 22 доби.

Тобто з урахуванням неповного вкладу лише вмісту гідропероксидів у окисний стан жиру, результати, одержані різними методами, збігаються.

Також визначались кінетичні параметри окиснення соєвої та кукурудзяної олій.

Виконували серію досліджень за методикою п. 2.11.11: встановлювали кінетику

окиснення одного зразку кукурудзяної олії та одного зразку соєвої олії при температурах 70; 80; 90 °С. Для кожної температури використано як мінімум три різних концентрації АІБН. Швидкість ініціювання задавалась шляхом варіювання кількості ініціатора окиснення АІБН: при одній температурі до зразків соєвої та кукурудзяної олії додавали від 2 до 8 % розчину АІБН в ксилолі. На основі одержаних графіків залежності кількості поглиненого кисню в час для зразків одержано значення швидкості окиснення від швидкості ініціювання при різних температурах (рис. 7.8 та 7.9). Вільні члени рівнянь на цих графіках – визначена швидкість самоініціювання при температурі дослідження.

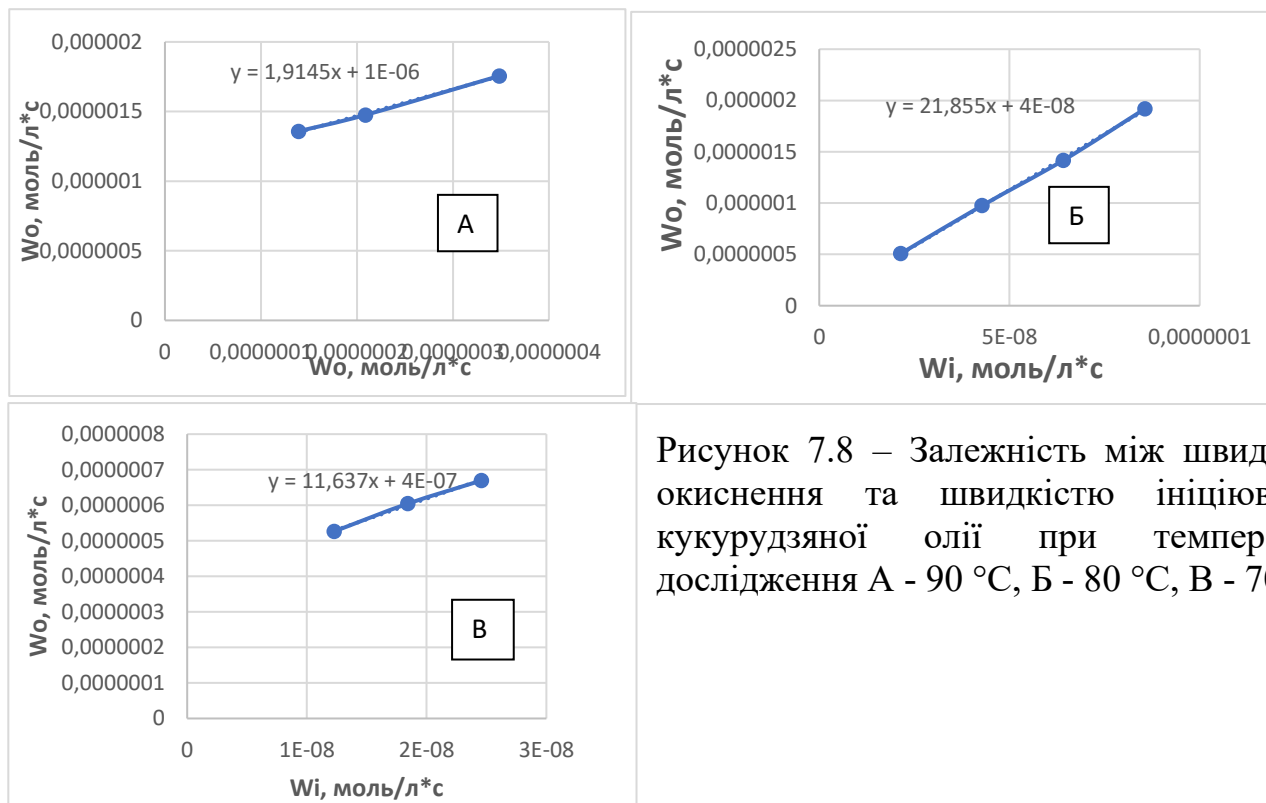
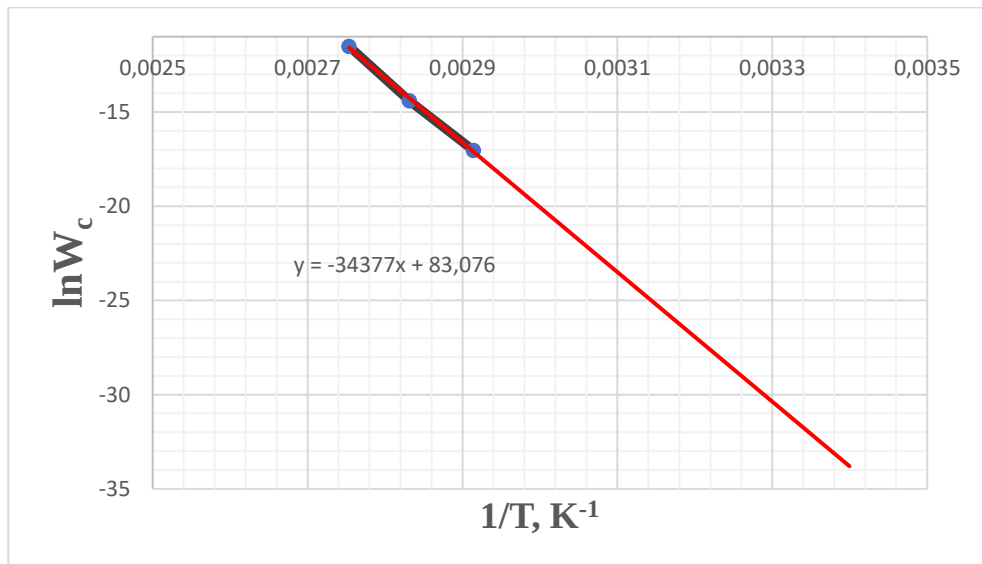
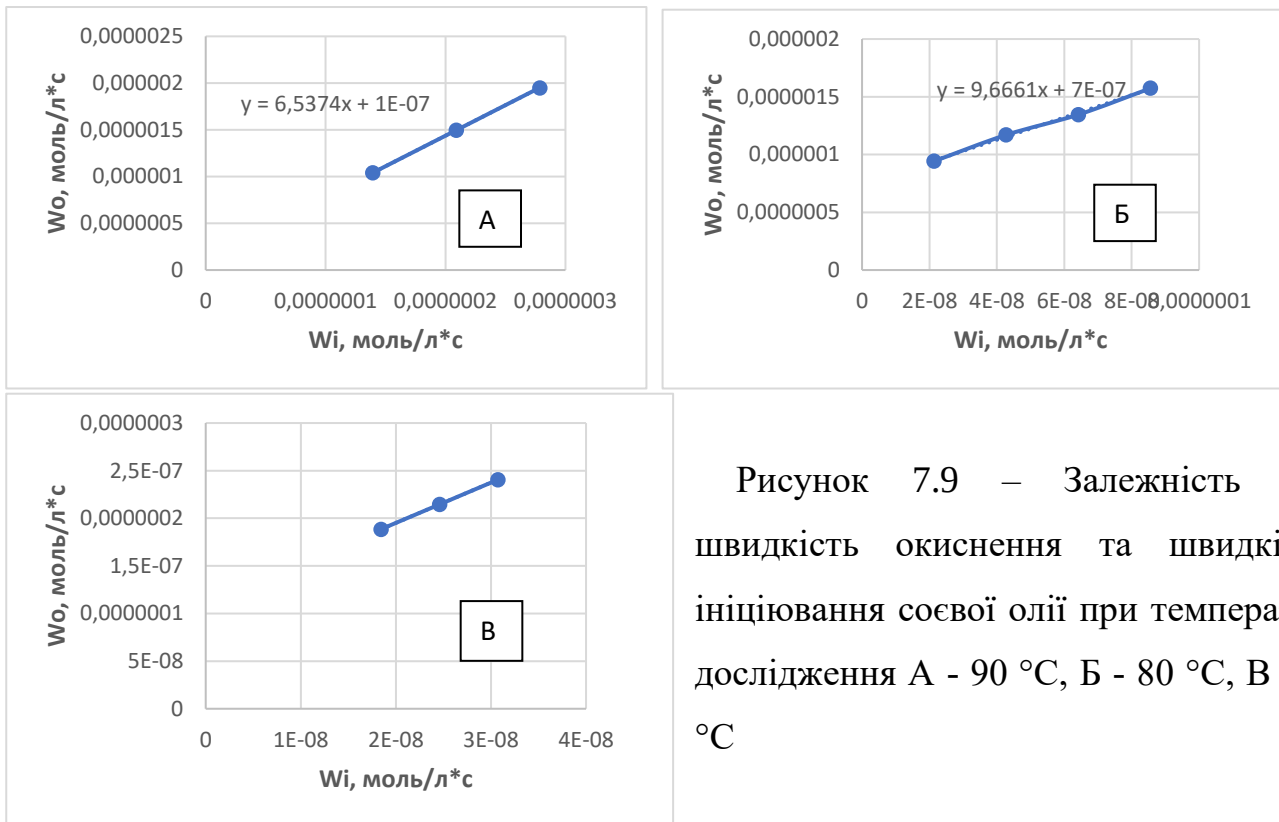


Рисунок 7.8 – Залежність між швидкість окиснення та швидкістю ініціювання кукурудзяної олії при температурі дослідження А - 90 °С, Б - 80 °С, В - 70 °С

Одержані значення залежностей між швидкість окиснення та швидкістю ініціювання використано для побудови залежності між швидкістю самоініціювання та температурою зберігання кукурудзяної (рис. 7.10) та соєвої (рис. 7.12) олій.



Для перевірки результатів досліджень встановлювали період індукції кукурудзяної олії при температурі 20 °С. Він становив 33 доби (рис. 7.11).

Розрахунок строку зберігання цього зразку олії розробленим швидким методом (за формулою 2.8), користуючись методикою п. 2.11.11 та даними рис. 7.11 показав результат у 31 добу, що збігається з даними та висновками, одержаними в вище для лляної та соняшникової олій.

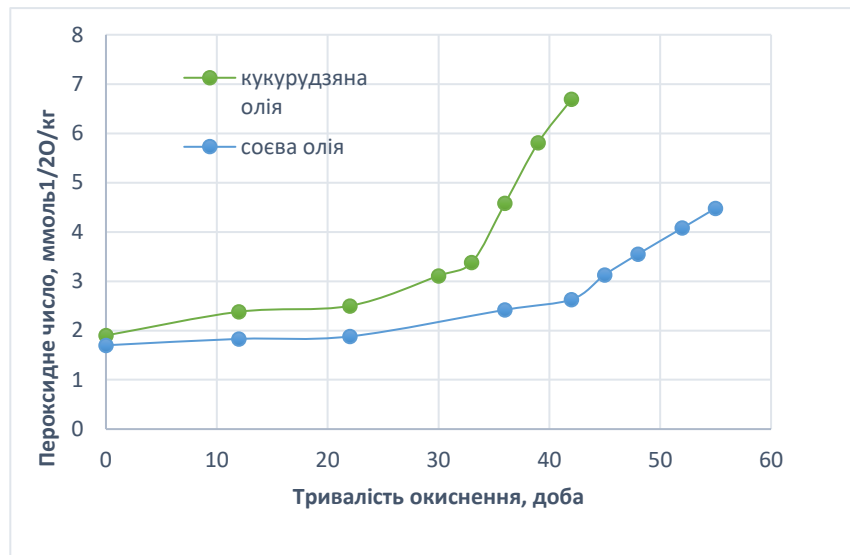


Рисунок 7.11 - Швидкість накопичення ПЧ при зберіганні кукурудзяної та соєвої олій при 20 °C в умовах доступу кисню

Для соєвої олії період індукції за даними ПЧ при 20 °C становив 42 доби (рис. 7.11). За даними розробленого швидкого методу (рис. 7.12) – 39 діб.

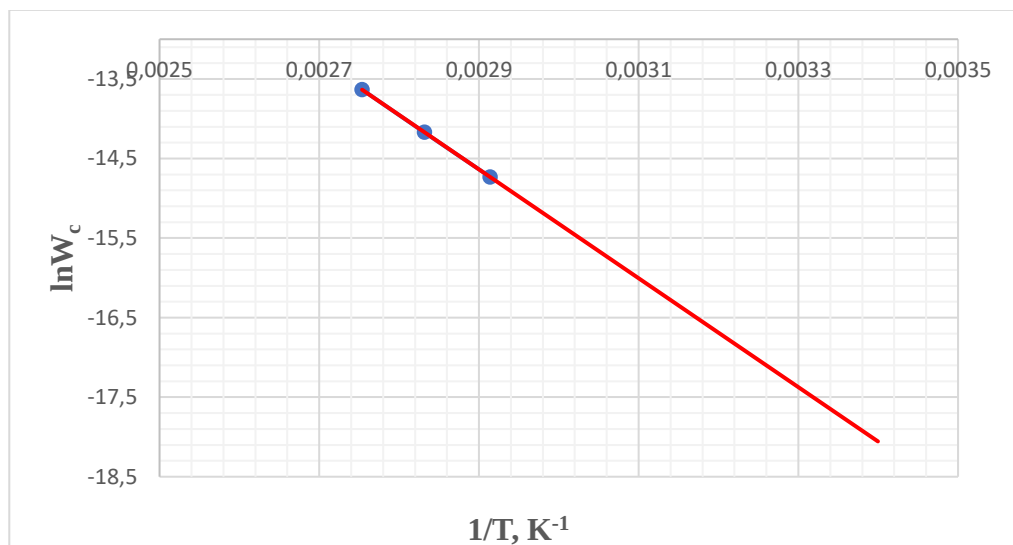


Рисунок 7.12 - Залежність між швидкістю самоініціювання соєвої олії та температурою в координатах Арреніуса

В результаті експериментальних досліджень розроблено швидкий метод прогнозування строків зберігання рослинних олій, який дає змогу передбачувати строки зберігання олій при будь-якій температурі зберігання, що, звісно, дуже зручно, дає змогу вказувати на упаковці товару тощо строки зберігання жирів при різних температурах. Також це спрощує створення нових жирових продуктів з заданими строками зберігання – купажів, жирів з доданими антиоксидантами тощо. Метод дає змогу не лише значно скорочувати час дослідження, але й скорочувати витрати на нього, так як не потребує витрат розчинників, значної кількості зразку тощо. Не дивлячись на значну кількість експериментальних даних, потрібних для одержання значення швидкості самоініціювання, запропоноване вище дослідження значно легше провести порівняно з традиційним визначенням періоду індукції по значенням ПЧ. Перш за все таке дослідження можна провести впродовж 1- 3 діб, у той час як період індукції по ПЧ визначають впродовж неділь та навіть місяців.

Результати визначення швидкості самоініціювання лляної, соняшникової, кукурудзяної, соєвої олій були перевірені шляхом визначення тривалості періоду індукції при їх зберіганні за кімнатних температур (дані ПЧ). Результати, одержані різними способами практично збіглися.

7.2. Пошук та дослідження способів зменшення вмісту в рослинних жирах продуктів окиснення

До кисневмісних сполук жирів (продуктів окиснення) відносять гідропероксида, альдегіди, кетони, спирти, оксікислоти, епоксиди (розділ 1). Ці речовини здатні вступати в різні хімічні реакції, завдяки чому їх можна перетворити на інші сполуки та вивести зі складу жирів. Звісно ці процеси не повинні негативно впливати на якість жирів.

7.2.1. Адсорбційне очищення окисненої олії з використанням рослинних адсорбентів

Зразок окисненої соняшникової олії з ПЧ 88 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг та АЧ 3,45 оброблявся

борошном пшеничним за методикою, наведеною у пункті 2.9.1 В результаті ПЧ знизилася до значення 66 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, АЧ – до 2,3. Також окиснена олія оброблялась подрібненим горохом (п. 2.9.1). Горох містить значну кількість білку (відомі технології зменшення вмісту вторинних продуктів окиснення за допомогою введення амінокислот). В результаті обробки ПЧ олії змінилось несуттєво – до 76 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, зниження АЧ було більш помітним – до 1,8, тобто майже вдвічі.

Таким чином як спосіб зменшення вмісту гідропероксидів, обробку олії борошном або подрібненим горохом не можна рекомендувати. Зменшення вмісту вторинних продуктів окиснення відбувалось більш помітно, але не досягався ефект позбавлення від смаку окисненої олії.

7.2.2. Зменшення кількостей кисневмісних сполук в жирах в результаті реакції утворення ацеталей та кетаналей

В ході досліджень НТД рослинних жирів (розділ 5) був помічений ефект суттєвого зменшення вмісту гідропероксидів. Однак при цьому не зростає до відповідного рівня АЧ, тобто гідроперокси перетворюється на альдегіди, а частина альдегідів, імовірно, перетворюється на ацеталі. Всі ці ефекти демонструють можливість застосування даного методу для зниження кількостей і первинних і вторинних продуктів окиснення жирів та потребують додаткових досліджень.

Дослідження проводили за методикою, наведеною у п. 2.8.1, кількість етилового спирту – 5 % по відношенню до олії, сірчану кислоту брали в кількості 0,05 %. Температура реакції, що є достатньою для проведення НТД – 90 °С, є такою, при якій інтенсивне проходять реакції окиснення. Тому було вирішено дослідити, чи відбувається процес перетворення продуктів окиснення при більш низьких температурах. Однак чим менше температура, тим нижче швидкість реакції утворення ацеталей та кеталей, тому було вирішено поводити її при 70 °С (інтенсифікація окисних процесів відбувається при ≥ 80 °С).

Після проведення реакції було помічено значне зниження ПЧ (рис. 7.13), і значне зростання АЧ (рис. 7.14). Для одержання порівняльних даних руйнування гідропероксидів з утворенням альдегідів лише під впливом сильної кислоти було проведено ряд дослідів із сірчаною кислотою без додавання етанолу.

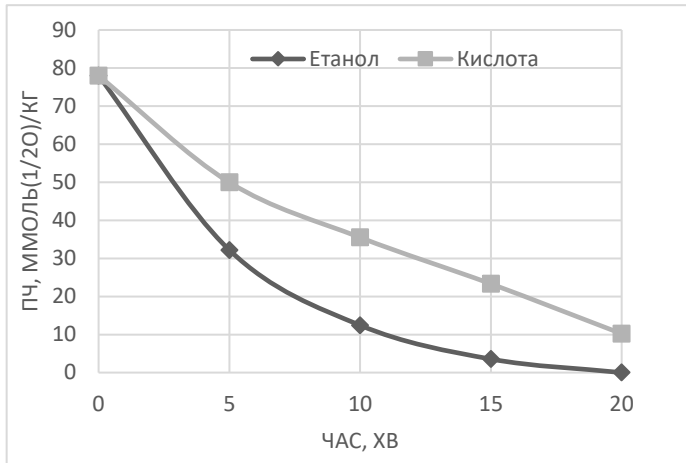


Рисунок 7.13 - Кінетика зменшення вмісту гідропероксидів у олії під впливом сірчаної кислоти або сірчаної кислоти та етанолу

Зниження ПЧ є інтенсивним і при температурі процесу 70 °С (з 78 до 0,1 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг за 20 хв. реакції), тобто підтримання температури в 90 °С для зменшення вмісту гідропероксидів у жирі не є доцільним.

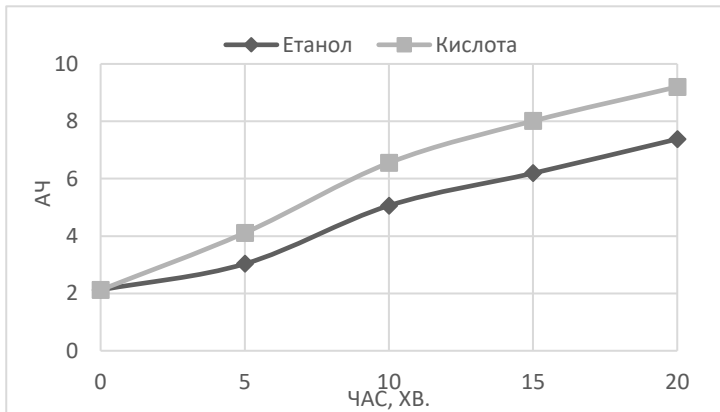


Рисунок 7.14 - Кінетика накопичення альдегідів у олії під впливом сірчаної кислоти або сірчаної кислоти та етанолу

Згідно з даними рис. 7.13 та 7.14 в присутності етанолу ПЧ більш істотно, а АЧ не так сильно збільшується, а отже, реакція утворення ацеталей та кетаналей проходить з помітною кількістю альдегідів соняшникової олії. Також зростання АЧ є менш інтенсивним, ніж це відбувалося при 90 °С (з 1,7 до 7,9 за 20 хв. обробки, рис. 5.12, розділ 5). Утворення альдегідів відбувається досить інтенсивне (з 2,12 до 9,2, рис. 7.14). Можливо через те, що утворення ацеталей та кеталей є зворотною реакцією і в присутності води призводить до утворення альдегідів та кетонів відповідно

(розділ 5). Тому в наступному експерименті олія була висушена до вмісту води 0,25 % - за попередніми дослідженнями присутність води в кількості < 1 % не призводить до погіршення результатів НТД (розділ 5.3.1). Для попередження окиснення олія була деаерована та реакція утворення ацеталей проводилась в умовах зниженого тиску. В результаті через 20 хв. процесу ПЧ також становило 0,1 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, однак АЧ було майже вдвічі нижчим – 4,15, порівняно з 7,38 експерименту в присутності кисню і більшої частини води. Для порівняння результатів зміни ПЧ і АЧ, які корелюють один з одним доцільно застосовувати число ТОТОХ. Результати порівняння на рис. 7.15.

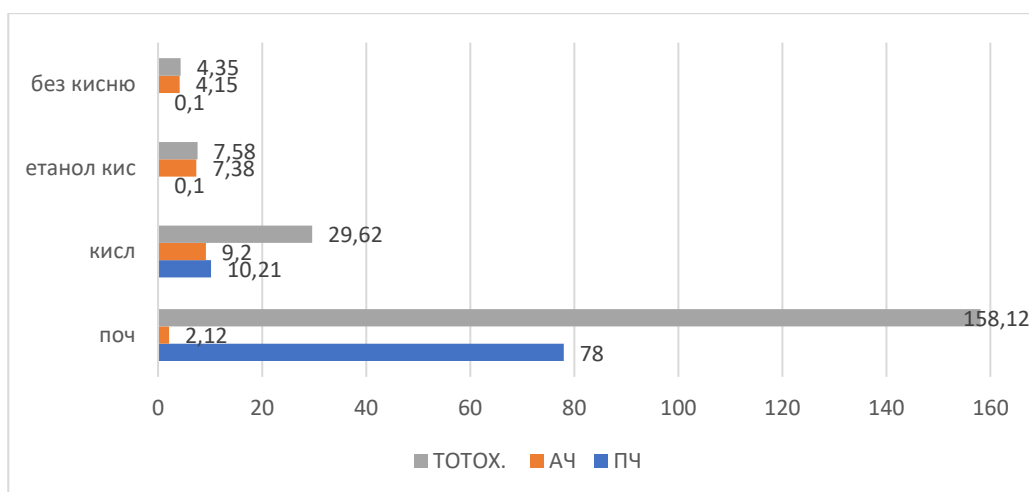


Рисунок 7.15 - Показники окиснення олії до та після обробки

Число ТОТОХ змінилось з 158,12 (окиснена олія) до 4,35 (олія, оброблена етанолом та кислотою в умовах відсутності кисню та при низькій вологості), тобто зменшилось на 97 %. Це є дуже суттєвим результатом. Повністю зник смак та запах згіркненої олії повністю зник. Таким чином обробку рослинних жирів етанолом в присутності сірчаної кислоти слід рекомендувати як перспективний метод регенерації жирів щодо їхнього окисного стану.

7.2.3. Вплив похідних амонію на кисневмісні сполуки жирів

Аміак і його похідні NH_2X реагують з альдегідами і кетонами з утворенням імінів:

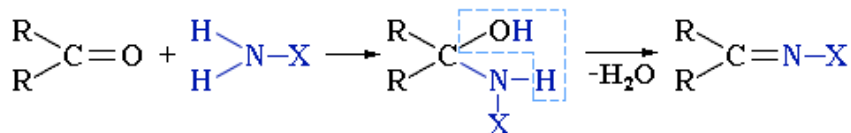


Рисунок 7.16 - Схема утворення з альдегіду та похідного аміаку іміну

Деякі з амінопохідних, наприклад амоній вуглекислий (Е 503) є безпечними речовинами, які дозволені до використання в харчовій промисловості. Аміак, який виділяється з них, здатний взаємодіяти з альдегідами та кетонами, одержані іміни можна вивести зі складу жирів шляхом застосування адсорбентів, які застосовуються в технологіях жирів.

Амоній вуглекислий вносили у кількості 1 % від маси попередньо окисненої з метою одержання високих значень ПЧ та АЧ соняшникової олії (п. 2.9.2). Одержані продукти реакції відділяли від олії шляхом додавання адсорбенту Tersil. Результати наведені на рис. 7.17. З даних рис. 7.17 можна зробити висновок, що застосування амонію вуглекислого є перспективним методом зниження вмісту продуктів окиснення в жирах. ПЧ знизилось майже вдвічі, зростання АЧ не спостерігається. Значення ТОТОХ знизилось з 170,5 до 86,9, тобто зменшилось на 49 %.

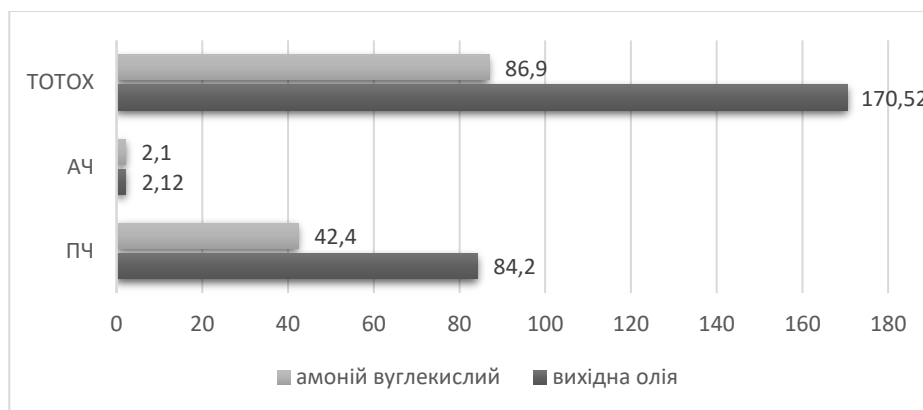


Рисунок 7.17 - Вплив амонію вуглекислого на вміст продуктів окиснення в соняшниковій олії

Окиснена олія оброблялась також азотнокислим амонієм, в результаті обробки ПЧ становило 82 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг. При додаванні фосфату амонію ПЧ становило до 80,8 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг. Оскільки відчуття згіркненості у зразку не змінилось, було вирішено не встановлювати числове значення АЧ.

7.2.4. Вплив цукрів на кисневмісні сполуки жирів

Як показано у розділах 5 та 7.2.2. карбонільні з'єднання здатні вступати у взаємодії зі спиртами (їхніми гідроксильними групами). Імовірно вони також здатні взаємодіяти з ОН-групами цукрів. Цукри (наприклад, цукроза), є безпечними, дешевими харчовими речовинами. Було вирішено обробити окиснені олії водними розчинами цукрів. Як модельні системи для визначення умов виведення продуктів окислення були обрані попередньо окиснені кокосову та соняшникову олії. Кокосова олія є найбільш насиченою, тому в ній можливе здійснення механізму окиснення з утворенням кетоз'єднань. Процес окислення соняшnikової олії призводить до утворення переважно альдегідів. Результати наведено у табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Вплив обробки жирів розчинами цукрів на вміст продуктів окиснення

Зразок	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}\text{O}/\text{кг}$	Вміст карбонільних сполук, %	АЧ	TOTOX
Окиснена соняшnikова олія до обробки	$2,4 \pm 0,15$	$1,12 \pm 0,45$	$8,05 \pm 0,36$	10,85
Соняшnikова олія після обробки розчином цукру	$1,42 \pm 0,10$	$0,31 \pm 0,31$	$3,44 \pm 0,31$	6,28
Соняшnikова олія після обробки розчином цукру та фруктози	$0,18 \pm 0,15$	$0,09 \pm 0,19$	$0,75 \pm 0,22$	1,11
Окиснена кокосова олія до обробки	$3,8 \pm 0,15$	$0,88 \pm 0,35$	$12,18 \pm 0,41$	19,78
Кокосова олія після обробки розчином цукру	$1,73 \pm 0,15$	$0,25 \pm 0,36$	$6,03 \pm 0,22$	8,49
Кокосова олія після обробки розчином цукру та фруктози	$0,2 \pm 0,15$	$0,08 \pm 0,20$	$3,20 \pm 0,33$	2,6

Методика обробки у п. 2.9.3. Продукти цієї реакції водорозчинні, тому після її завершення здійснювали водну промивку олії.

В результаті обробки цукрозою карбонільне число кокосової олії знизилося з

0,88 до 0,25 %, соняшникової олії – з 1,12 до 0,31 %. ПЧ знизилось з 2,4 до 1,42 (соняшникова) та з 3,8 до 1,73 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг (кокосова) відповідно. Тобто відбулась взаємодія переважно з вторинними продуктами окиснення. АЧ знизилось з 8,05 до 3,44 (соняшникова) та з 12,18 до 6,03 (кокосова) відповідно. Зниження АЧ кокосової олії менш помітне за соняшкову, що пов'язано, імовірно, з більшим вмістом кетонів у ній.

Можна зробити висновок, що обробка жирів водним розчином цукрози є одним з найбільш безпечних способів відновлення показників окиснення жирів з високим вмістом альдегідів та кетонів. Також дуже суттєвим є те, що зникло відчуття згіркнення окиснених олій.

Для підвищення ефективності реакції було вирішено як комплексний реагент використовувати суміш цукрози та фруктози. Зразки соняшникової та кокосової олій обробляли водними розчином суміші цукрози та фруктози в описаних вище умовах. В результаті реакції вміст гідропероксидів у зразку кокосової олії зменшився з 3,8 до 0,2 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг, у зразку соняшникової – з 2,4 до 0,18 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг. Вміст карбонільних сполук також суттєво знизився (табл. 7.3). Таким чином поєднання цукрози з фруктозою більш суттєво знижує вміст продуктів окиснення порівняно з цукрозою. Згіркнений запах та присмак в обробленому зразку соняшникової олії зник.

Тобто шляхом обробки водними розчинами цукрів можливо суттєве поліпшення показників окиснення і жирів з високим вмістом первинних продуктів окиснення (гідропероксидів) і жирів з високим вмістом основних вторинних продуктів окиснення (альдегідів та кетонів).

Проведена обробка соняшникової олії (ПЧ = 26,3 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг) в таких саме умовах при додаванні 0,05 % концентрованої сульфатної кислоти. При цьому ПЧ зменшилося до 15 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг, однак олія суттєво потемніла, що, імовірно, пов'язане зі взаємодією сульфатної кислоти з цукрами. Тобто такий спосіб обробки не можна рекомендувати для застосування у промисловості.

7.2.5. Вплив гліцерину на кисневмісні сполуки жирів

Спирти (у тому числі багатоатомні спирти з декількома ОН-групами), як вже зазначалось, взаємодіють із групами кетонів та альдегідів. Гліцерин є харчовим

безпечним спиртом, який містить три ОН-групи. Тобто він може виступати перспективним реагентом для взаємодій з карбонільними групами жирів.

До окисненої соняшникової олії додавали 1 % гліцерину, (методика у п. 2.9.4) в присутності каталізатору – сульфатної кислоти та без каталізатору. Результати наведені на рис. 7.18. У оброблених зразках в присутності гліцерину та кислоти після промивки водою від продуктів реакції та висушування практично повністю зник згіркнений присмак та запах, що свідчить про взаємодію гліцерину з вторинними продуктами окиснення.

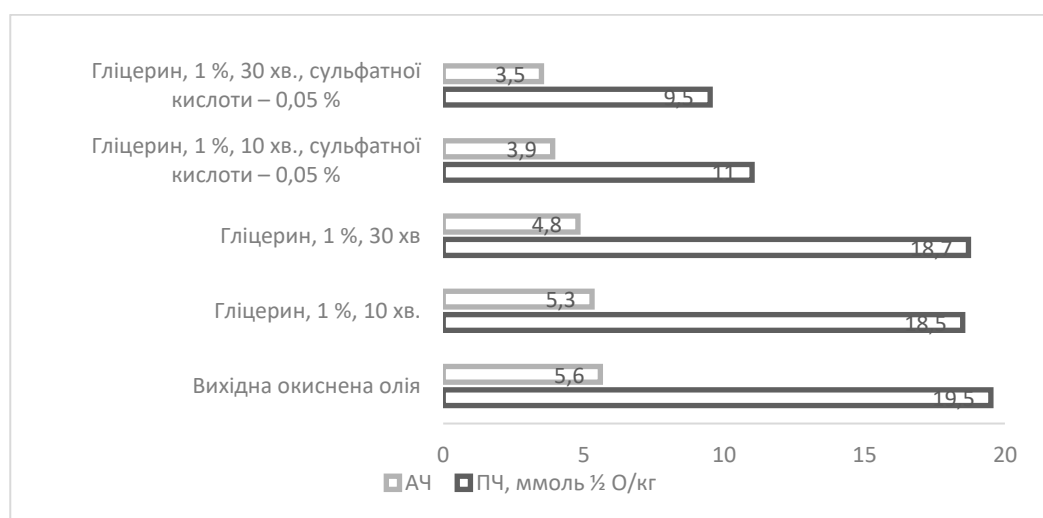


Рисунок 7.18 - Вплив гліцерину на вміст продуктів окиснення в соняшковій олії

Гліцерин без каталізатору не взаємодіє з гідропероксидами та альдегідами (рис. 7.18), під впливом сульфатної кислоти через 30 хв. реакції утворення ацеталей ПЧ зменшується на 51 %, АЧ зменшується на 37 % (з 5,6 до 3,5).

Таким чином метод обробки окиснених жирів гліцеином в присутності кислотного каталізатору можна рекомендувати до застосування у промисловості. Однак його ефективність нижча за ефективність обробки етиловим спиртом в присутності сульфатної кислоти (розділ 7.2.2).

7.2.6. Вплив амінів на кисневмісні сполуки жирів

Альдегіди вступають в реакцію з сечовиною з утворенням карбомідних смол. Це полімерні сполуки, молекули альдегіду як би зшивають молекули сечовини.

Сечовина має хімічну формулу $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, розкладається на вуглекислий газ та азот. Є білковим продуктом обміну речовин в організмі людини, тобто є повністю безпечною і дешевою речовиною. Зразок окисненої соняшникової олії оброблявся 1 % сечовини за методикою 2.9.5. ПЧ, кислотне число практично не змінились (рис. 7.19). відбулося зростання АЧ (імовірно в результаті окиснення зразку в ході обробки), вміст епоксидних з'єднань зменшився з 25 до 12,5 мг КОН/г.

Також окиснена олія оброблялась водним розчином сечовини з додаванням 0,2 % сульфатної кислоти. Після проведення обробки ПЧ становило 2,3 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, АЧ зросло несуттєво – з 2,12 до 2,54. Вміст епоксидних сполук зменшився на 92 % (з 25 до 1,9 мг КОН/г, рис. 7.19).

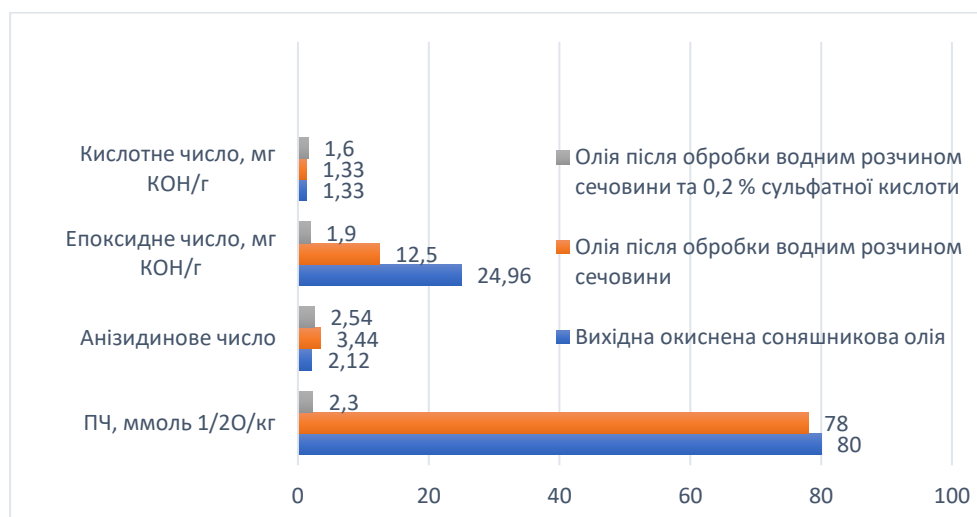


Рисунок 7.19 - Вплив розчину сечовини на вміст продуктів окиснення в соняшниковій олії

Таким чином як спосіб зменшення вмісту гідропероксидів, обробку олії сечовиною або сечовиною в присутності 0,2 % сульфатної кислоти можна рекомендувати як ефективний метод виведення продуктів окиснення. Особливо важливою є ефективність стосовно виведення небезпечних епоксидних з'єднань. Продукти реакції є водорозчинними, від залишків кислоти та карбомідних смол позбавлялись промиванням олії.

Для подальших досліджень впливу сечовини на продукти окиснення жирів було вирішено використовувати її у комплексі з адсорбентами олій – силікагелем та

відбільною землею (Tersil). Був використаний інший зразок окисненої соняшникової олії з більшим вмістом вторинних продуктів окиснення (рис. 7.20). Після обробки розчином сечовини з додаванням силікагелю ПЧ впало до 46 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг, а АЧ залишилось практично незмінним (з 3,77 до 4,04).

В результаті обробки окисненої олії розчином сечовини з додаванням відбілюючої землі ПЧ знизилосся з 80 до 26 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг, а АЧ значно збільшилося до 37,2, що, імовірно, пов'язане з руйнуванням гідропероксидів на молекулах відбільної землі з утворенням вторинних продуктів окиснення.

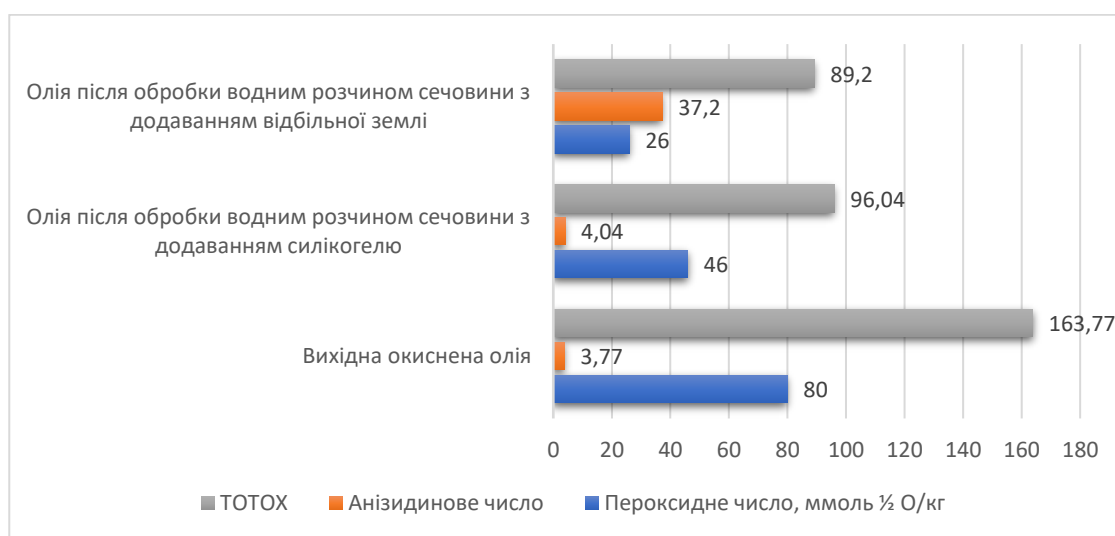


Рисунок 7.20 - Вплив обробки олії розчином сечовини в присутності силікагелю або відбільної землі на вміст продуктів окиснення в соняшниковій олії

Вирівнювання показнику окиснення ТОТОХ відбулося в обох варіантах обробки (рис. 7.20), однак значення АЧ в результаті обробки сечовиною та відбільною землею не відповідає вимогам НД. Таким чином як спосіб зменшення вмісту гідропероксидів, обробку олії сечовиною з додаванням силікогелю можна рекомендувати для застосування у промисловості.

7.2.7. Вплив сульфатів на кисневмісні сполуки жирів

Характерною реакцією для альдегідів та кетонів є взаємодія з бісульфітами (рис. 7.21), альдегіди утворюють солі алканоксисульфокислот, при реакції з кетонами бісульфіти приєднуються тільки до метілкетонів $\text{CH}_3\text{-CO-R}$.

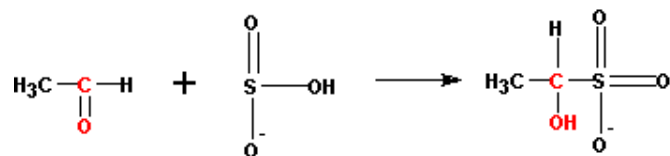


Рисунок 7.21 - Схема взаємодії альдегіду та сульфїту з утворенням похідних алкансульфоокислоти (солей алканоксісульфоокислот)

Кокосова та соняшникова окиснені олії оброблялись 1 % метабісульфїту натрію (методика відповідає п. 2.9.3). Продукти цієї реакції, отримані з карбонільних сполук малої молекулярної маси розчиняються у воді. Однак карбонільні сполуки, що містяться в оліях, переважно мають середню молекулярну масу (6–11 атомів вуглецю), питання їх розчинності у воді залишається відкритим. Тому було здійснено два варіанти виведення продуктів реакції з олій – відокремлення їх через шар відбільної землі або промивання олій водою. Результати були приблизно однаковими (рис. 7.22) з урахуванням похибок досліджень, що свідчить про розчинність у воді одержаних солей алканоксісульфоокислот олій.

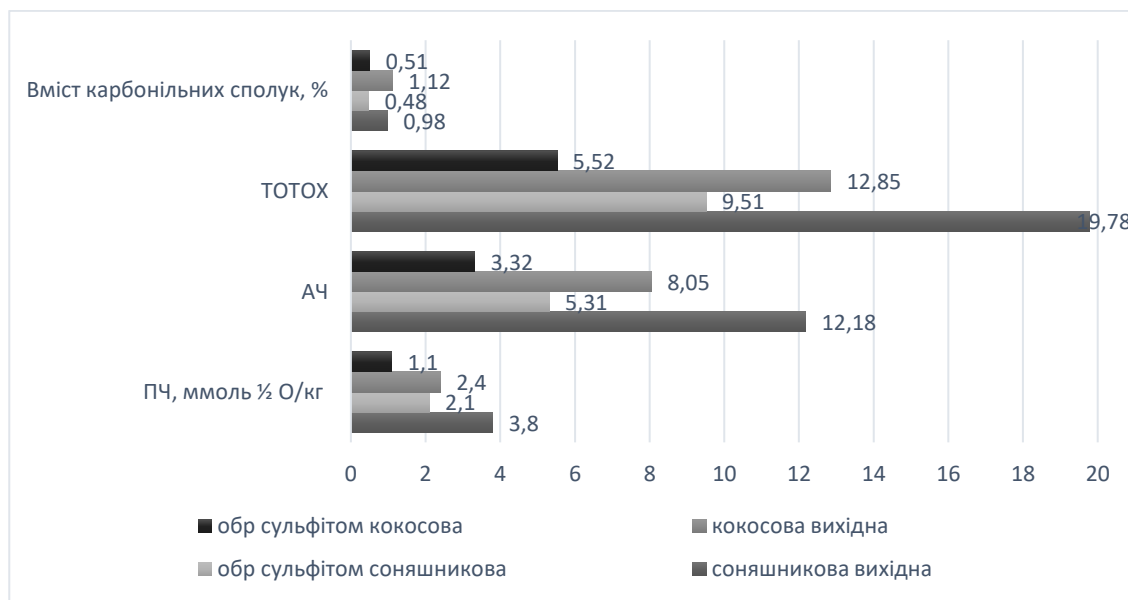


Рисунок 7.22 - Вплив обробки метабісульфїтом натрію на вміст продуктів окиснення в оліях

Вміст ПЧ у зразку кокосової олії зменшився на 54 % (з 3,8 до 2,1 ммоль ½ О/кг), у зразку соняшникової – на 45 % (з 2,4 до 1,1 ммоль ½ О/кг). Вміст карбонільних

сполук знизився на 54 % (з 0,88% до 0,48%) для зразка кокосової олії та на 51 % (з 1,12% до 0,51%) для соняшникової олії. АЧ зменшилось більш помітно – на 59 та 56 % для кокосової та соняшникової олій відповідно (рис. 7.22).

Зменшення вмісту карбонільних сполук у два рази – суттєвий результат, хоча в оліях залишався ледь помітний запах та присмак згіркнення. Метабісульфіт натрію (Е 223) широко використовується в харчовій промисловості переважно як консервант, його безпечна добова доза бісульфіту натрію становить до 0,7 мг/кг маси тіла, тобто добавка є безпечною у концентраціях, набагато більших за використані в даному дослідженні. Продукти реакції з оліями відмиваються водою, що є дешевим та простим способом їх виведення. З огляду на все це можна рекомендувати взаємодію карбонільних сполук з метабільсульфітом натрію внаслідок його невисокої вартості та безпечності застосування.

7.3. Дослідження впливу продуктів окиснення на відчуття згіркнення рослинних жирів

Проблема окисного псування жирів також пов'язана з появою так званого відчуття згіркнення у жирах, які вже окиснюються певний час. Даних щодо зв'язку між згіркненням та вмістом продуктів окиснення на сьогоднішній день одержано досить багато [252, 253]. Вплив на органолептику процесу низькотемпературного окиснення вивчений недостатньо через його тривалість та більшу складність таких досліджень. При низьких температурах пероксида руйнуються з утворенням вторинних продуктів окиснення повільно і може існувати кореляція між вмістом пероксидів та появою відчуття згіркнення. Більшість вторинних продуктів мають низьку молекулярну масу і є леткими [254]. Основні леткі окиснювальні сполуки, що утворюються в процесі зберігання олії при температурі навколишнього середовища, частково відрізняються від тих, що утворюються при високих температурах [255]. Тому можна сформулювати завдання дослідження – встановлення зв'язку між утворенням відчуття згіркнення рослинних олій та вмістом в них основних продуктів окиснення – гідропероксидів та альдегідів, тобто пошук можливості

користуючись показниками ПЧ та/або АЧ прогнозувати момент згіркнення олій.

Як об'єкт дослідження були обрані найбільш розповсюджені в Україні олії, що належать до різних жирнокислотних типів, і, таким чином, можуть істотно відрізнятися і по кінетиці окиснення і за часом згіркнення. Досліджувались наступні олії (початкова кількість ініціаторів окиснення – гідропероксидів, значення пероксидного числа – ПЧ): олія соняшникова нерафінована, ПЧ = 1,7 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, олія кукурудзяна нерафінована, ПЧ = 1,4 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, олія лляна нерафінована, ПЧ = 2,8 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, олія соєва нерафінована, ПЧ = 2,0 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, олія ріпакова нерафінована, ПЧ = 1,5 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг.

Жирнокислотний склад олій досліджувався методом газорідинної хроматографії згідно ДСТУ ISO 5509-2002. Органолептична оцінка проводилась з метою визначення появи відчуття згіркнення (п. 2.11.8). Його визначення необхідно через різний вплив окремих жирних кислот на швидкість окиснення і сенсорні характеристики окиснених жирів. Так, лінолева кислота легко окиснюється з утворенням гексаналю, пентаналю, гептаналю та транс-2-гептеналю, олеїнова кислота утворює нонанові та октанові одоруючі тощо. Результати досліджень наведені у табл. 7.4.

Таблиця 7.4 – Жирнокислотний склад досліджуваних олій

Олія	Жирні кислоти, %					
	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈ ⁼	C ₁₈ ²⁼	C ₁₈ ³⁼	C ₂₀
Соєва	4,5	3,4	28,2	54,9	9,0	-
Кукурудзяна	7,3	5,3	44,5	42,9	-	-
Лляна	5,9	3,8	22,6	37,8	28,8	8,5
Соняшникова	6,2	3,5	20,1	64,2	5,4	0,7
Рапсова	3,8	1,2	67,2	18,7	8,3	0,8

З метою встановлення впливу кількості гідропероксидів на органолептичні показники олій досліджувалась кінетика накопичення ПЧ в зразках в умовах доступу

кисню при температурі зберігання 28 °С. Вимірювання гідропероксидів є загальною оцінкою для визначення окисного статусу олій, причому за низьких температурах окиснення одержують суттєво більш коректні результати [256]. На рис. 7.23 наведено графік кінетики окиснення олій за зміною пероксидного числа (ПЧ).

Спостерігається кореляція між швидкістю окиснення та вмістом ненасичених жирних кислот (табл. 7.6 та рис. 7.23). Найбільш швидко накопичує гідропероксида ліняна олія, найменш – кукурудзяна та соєва, що пов'язано не тільки з високим вмістом лінолевої кислоти (соєва олія), лінолевої та олеїнової кислот (кукурудзяна олія), а також з природно високим вмістом антиоксидантів в цих оліях.

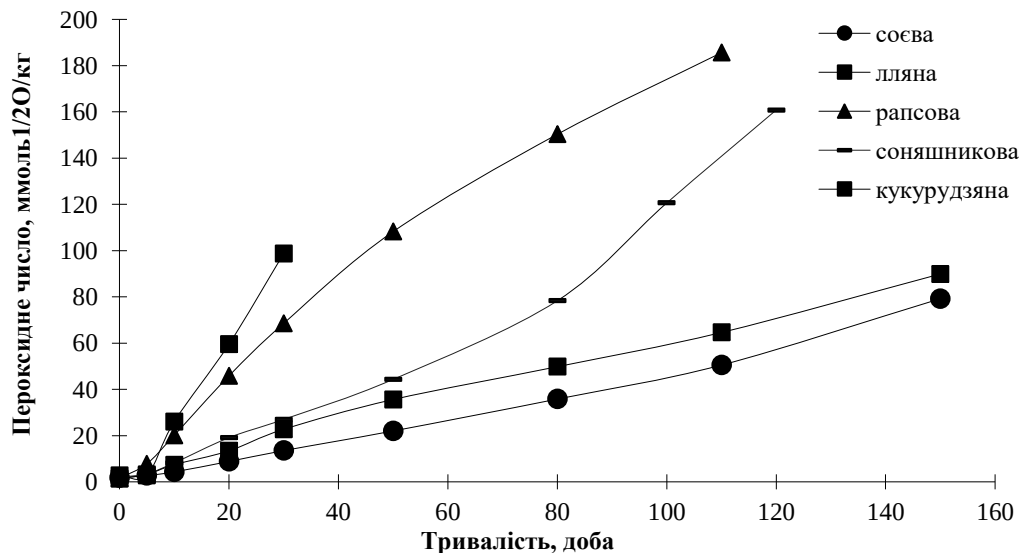


Рисунок 7.23 - Кінетика окиснення олій за зміною пероксидних чисел (в умовах доступу кисню повітря, температура зберігання 28 °С)

В ході дослідження кінетики окиснення олій по значенням пероксидних чисел органолептична комісія встановлювала зміни у запаху та смаку олій та шукала перші прояви відчуття згіркнення. Результати наведені у табл. 7.5. Не виявлено кореляції між значеннями пероксидного числа та початком згіркнення олій. Навіть при високих значеннях ПЧ олії не мали характерного запаху згіркнення (соєва, ріпакова олії тощо), а ліняна олія при невисоких значеннях пероксидного числа вже суттєво змінила сенсорні характеристики – відчуття згіркнення було інтенсивним (табл. 7.5).

Таблиця 7.5 – Зв'язок між кількістю гідропероксидів та утворенням відчуття згіркнення олій

Олія	Перші прояви згіркнення		Суттєві зміни в смаку та запаху	
	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	Час зберігання, доба	ПЧ, ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг	Час зберігання, доба
Соняшникова	78	80	161	120
Соєва	79	150	-	-
Ріпакова	45	20	120	50
Кукурудзяна	65	110	90	150
Лляна	18	7	59	20

При обраній температурі досліджень (28 °C) при доступі кисню в оліях накопичуються суттєві кількості гідропероксидів (більше 100 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг), що є досить рідким станом для олій. В більшості випадків в ході переробляння або використання олій застосовують високі температури, що призводить до швидкого руйнування гідропероксидів з утворенням інших продуктів окиснення [256]. У випадку низькотемпературного окиснення зручно слідкувати за впливом гідропероксидів на утворення відчуття згіркнення. Так, соєва олія взагалі несуттєво змінила свої смак та запах не дивлячись на високі концентрації гідропероксидів (більше 150 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг).

Для встановлення впливу кількості продуктів окиснення на відчуття згіркнення досліджувалась кінетика зміни анізидинового числа (АЧ) олій, результати наведені на рис. 7.24 – 7.27. Ті альдегіди, що впливають на результат АЧ не відносяться до летких, а мають середню та вище молекулярну масу. Однак харчові олії вважаються прийнятними для споживання, коли АЧ нижче 10 (вимоги НД). Це вказує на майже відсутність нелетких альдегідів [257]. Тому доцільним було б з'ясувати, як значення АЧ корелюються з даними органолептичної оцінки (коли з'являються низькомолекулярні леткі альдегіди в кількостях вище за поріг розпізнавання та з'являється відчуття згіркнення).

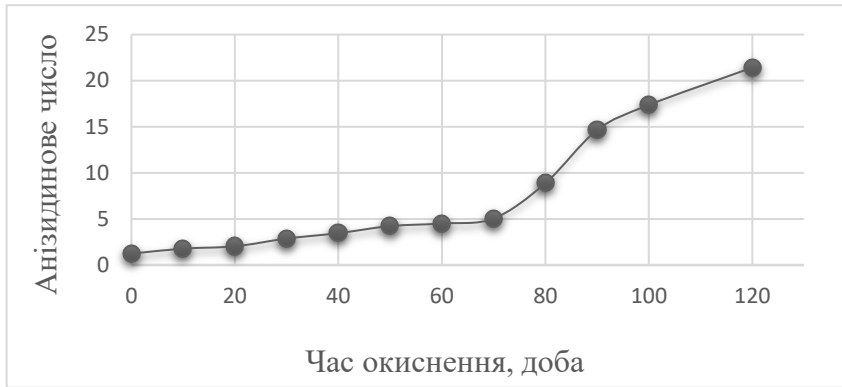


Рисунок 7.24 - Кінетика окиснення соняшникової олії за АЧ (доступ кисню повітря, 28 °C)

Період індукції окиснення соняшникової олії за даними АЧ – 70 діб. Перші прояви згіркнення були помічені при АЧ = 8,88 через 80 діб окиснення.

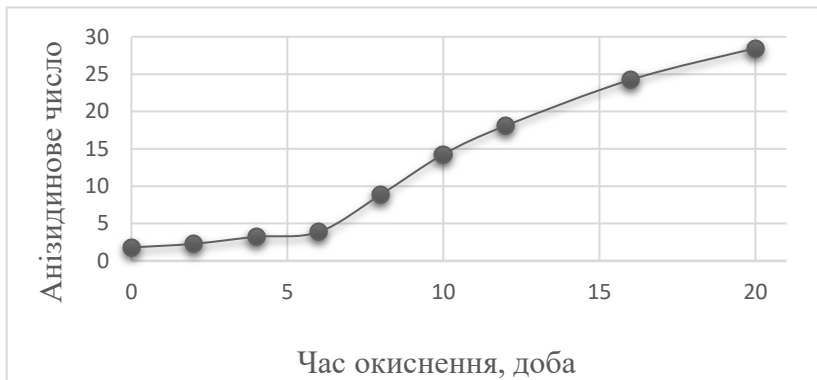


Рисунок 7.25 - Кінетика окиснення лляної олії за зміною АЧ (доступ кисню повітря, 28 °C)

Період індукції окиснення лляної олії за даними АЧ – 6 діб. Перші прояви згіркнення були помічені при АЧ = 6,51 через 7 діб окиснення.

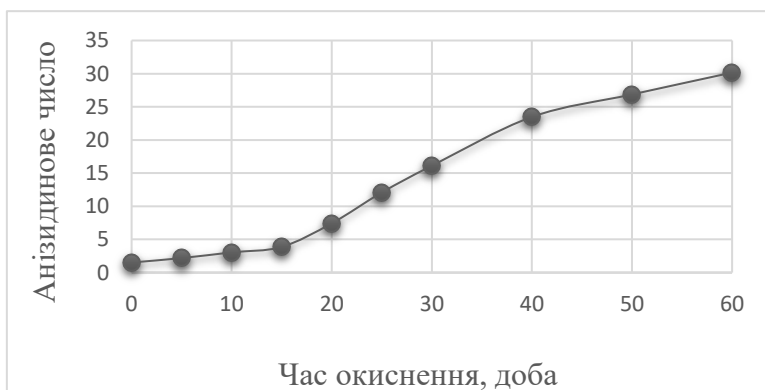


Рисунок 7.26 - Кінетика окиснення ріпакової олії за зміною АЧ (доступ кисню повітря, 28 °C)

Період індукції окиснення ріпакової олії за даними АЧ – 18 діб. Перші прояви згіркнення були помічені при АЧ = 7,43 через 20 діб окиснення.

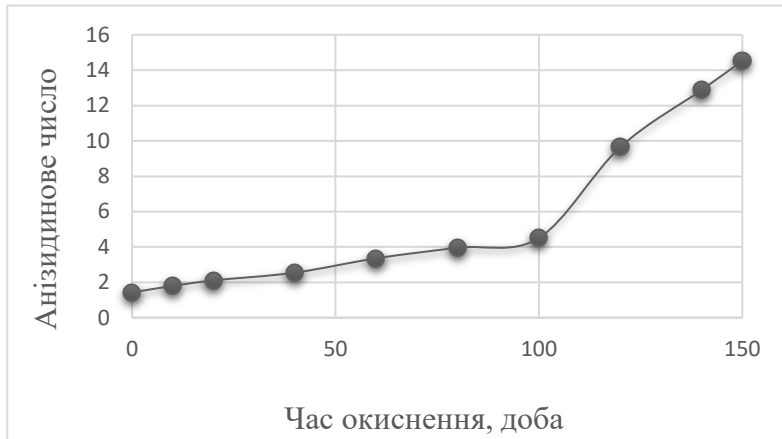


Рисунок 7.27 - Кінетика окиснення кукурудзяної олії за зміною АЧ (доступ кисню повітря, 28 °С)

Період індукції окиснення кукурудзяної олії за даними АЧ – 98 діб. Перші прояви згіркнення були помічені при АЧ = 8,48 через 110 діб окиснення.

Період індукції окиснення соєвої олії за даними АЧ – 120 діб . Перші прояви згіркнення були помічені при АЧ = 10,59 через 150 діб окиснення. Суттєвого згіркнення на досліджуваному часовому інтервалі (170 діб) не було виявлено.

Спостерігається кореляція між моментом виходу з періоду індукції за даними АЧ та початком згіркнення всіх досліджуваних олій. Період індукції олій за АЧ закінчується перед початком погіршення смаку та запаху (рис. 7.24–7.27, табл. 7.6). Наприклад, для соняшnikової олії перші прояви відчуття згіркнення з'явилися через 80 діб зберігання (табл. 7.6), її період індукції (рис. 7.23) складав 70 діб.

Таблиця 7.6 – Зв'язок між значенням АЧ та погіршенням сенсорних характеристик досліджуваних олій

Олія	Перші прояви згіркнення		Суттєві зміни смаку та запаху	
	АЧ	Час зберігання, доба	АЧ	Час зберігання, доба
Соняшnikова	8,9	80	21,4	120
Соєва	10,6	150	-	-
Ріпакова	7,4	20	26,9	50
Кукурудзяна	8,5	110	14,5	150
Лляна	6,5	7	24,2	16

Також слід зазначити, що за ступенем окисної стійкості по даним змінення і ПЧ

і АЧ олії можна вистроїти в наступний ряд (по мірі зниження стабільності): соєва олія>кукурудзяна олія>ріпакова олія> соняшникова олія> лляна олія. Має місце кореляція між окисною нестабільністю олій та вмістом в них ненасичених жирних кислот. У всіх зразках не спостерігається різкого збільшення АЧ, що пов'язано з низькою температурою зберігання олій та відсутністю швидкого руйнування пероксидів (рис. 7.24).

7.4. Встановлення впливу продуктів окиснення на вміст 3-MCPD-ефірів, ефірів гліцидолу в дезодорованій соняшниковій олії

На цьому етапі задачею нашого дослідження було розглядання проблеми зв'язку вмісту продуктів окиснення в жирах та рівнів утворення MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу після дезодорування цих жирів. Для підтвердження або спростування цього ствердження соняшкову рафіновану олію окиснювали при температурі 90 °С киснем повітря з метою накопичення в одному зразку (для зменшення похибок дослідження) різних кількостей продуктів окиснення. Намагались одержати такі значення пероксидів і альдегідів, які можуть зустрічатися в комерційних зразках нерафінованої соняшникової олії. Результати накопичення гідропероксидів та альдегідів наведено у табл. 7.7. Пероксиди є первинними продуктами окиснення і при температурі дослідження 90 °С легко розпадаються з утворенням перш за все альдегідів. Тому не спостерігається накопичення великих кількостей пероксидів. Одержані значення ПЧ зустрічаються у комерційних зразках соняшникової олії. Далі в зразках проводили лабораторне дезодорування (методика у п.2.8.1). В зразку дезодорованої в лабораторії за стандартною методикою соняшниковій олії (контроль) вміст 3-MCPDE склав 560 мкг/кг, GE – 440 мкг/кг, що узгоджується з даними EFSA щодо соняшникової олії [62] і дає можливість використовувати обрану методику лабораторного дезодорування. Кислотність олій також впливає істотно на утворення MCPDE та GE, тому для виключення впливу цього фактору визначали КЧ дезодорованих олій. Результати досліджень наведено у табл. 7.7.

Таблиця 7.7 – Вплив кількості продуктів окиснення в соняшниковій олії на вміст 3-MCPDE і GE в олії після її дезодорування

№	Зразок соняшникової олії	ПЧ олії до дезодорування (і після проведення дезод-ня), ммоль ½O/кг	АЧ олії до дезодорування	КЧ, мг КОН/г	Вміст 3-MCPDE*, мкг/кг	Вміст GE**, мкг/кг
1	Дезодорована (0 годин окиснення)	1.06 ± 0.07 (4,75)	0.55 ± 0.21	0,32 ± 0,007	560 ± 17	440 ± 20
2	Окиснена (2 години) і дезодорована	2.11 ± 0.09 (3,27)	1.89 ± 0.30	0.33 ± 0,007	750 ± 17	270 ± 20
3	Окиснена (5 годин) і дезодорована	4.35 ± 0.12 (4,76)	5.10 ± 0.15	0.36 ± 0,009	1230 ± 17	270 ± 20
4	Окиснена (10 годин) і дезодорована	9,88 ± 0.11 (3,21)	10.38 ± 0.19	0.39 ± 0,008	1290 ± 17	390 ± 20

*- Масова частка суми 3-моноклорпропандіолу (3-MCPD) та ефірів жирних кислот 3- MCPD в перерахунку на 3- MCPD, мкг/кг

** - Масова частка ефірів гліцидилових жирних кислот в перерахунку на гліцидол, мкг/кг

КЧ зразків олії було приблизно однаковим, тому не впливало на результати досліджень. За результатами досліджень видно, що зі збільшенням вмісту в зразках соняшникової олії продуктів окиснення зростає і кількість MCPD-ефірів, які утворились після проведення дезодорування: від 560 мкг/кг для олії з ПЧ 1,06 ммоль ½O/кг та АЧ 0,55 до 1290 мкг/кг для олії з ПЧ=6,73 ммоль ½O/кг та АЧ=10,38. Таким чином пероксиди і альдегіди слід віднести до ініціаторів утворення 3-MCPDE. Відповідно одним з шляхів зниження вмісту токсичних 3-MCPDE в дезодорованих оліях є попередження утворення продуктів окиснення в ході добування та перероблення олій або зниження вмісту продуктів окиснення в оліях перед проведенням дезодорування.

Однак така кореляція не спостерігається для гліцидилових ефірів. Деякі

дослідники одержували схожі результати: так з підвищенням значення АЧ в процесі жарки у фритюрі кількість ефірів гліцидолу пальмової олії не підвищувалось відповідно [258, 259].

Присутність АО також може впливати на зменшення утворення MCPD-ефірів та ефірів гліцидолу при дезодорованій олій. В подальшому дослідженні було вирішено зменшувати вміст АО, які вже містяться в соняшниковій олійі - токоферолів (вміст каротиноїдів у дезодорованій олійі і так є незначним). З цією метою порівнювали два зразки – соняшкову дезодоровану олію та цю ж олію, з якої були вилучені токоферолі (табл. 7.8).

Таблиця 7.8 – Кількість 3-MCPD-E і GE в соняшниковій олійі з природним вмістом токоферолів та без них

№	Зразок соняшникової олійі	ПЧ до дезод-ня (і після пров. дезодорування), ммоль ½ О/кг	АЧ олійі до дезодор-ування	КЧ, мг КОН/г	Вміст 3-MCPDE, мкг/кг	Вміст GE, мкг/кг
1	Дезодорована	1.06 ± 0.07 (4,75)	0.55 ± 0.21	0,32 ± 0,007	560 ± 17	440 ± 20
5	Без токоферолів, дезодорована	3,29 ± 0.11 (4,08)	1.77 ± 0.29	0.28 ± 0,013	620 ± 17	490 ± 20

Спостерігається збільшення і 3-MCPDE і GE в зразку соняшникової олійі з вилученими токоферолами. Однак зростання є невеликим – приблизно на 10 % для обох ефірів. За одержаними даними неможна зробити висновок про вплив кількості природних антиоксидантів на утворення 3-MCPDE і GE в процесі дезодорування.

Таким чином на основі експериментальних результатів можна сформулювати доцільні заходи для зниження утворення MCPDE в оліях: попередження утворення суттєвих кількостей продуктів окиснення (за даними ПЧ ≥ 4 ммоль½ О/кг, АЧ ≤ 5) або вилучення вже накопичених продуктів окиснення (за методами, запропонованими у розділі 7.2) перед проведенням дезодорування.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 7

Розроблений швидкий метод прогнозування строків зберігання рослинних жирів, заснований на визначенні швидкості самоініціювання зразку жиру при різних температурах. Його використання дає змогу одержати дані щодо строків зберігання зразку жиру при будь-яких температурах зберігання. Одержані кінетичні дані окиснення зразків лляної, соняшnikової, кукурудзяної, соєвої олій. На основі експериментальних досліджень побудовані залежності між температурою та швидкістю ініціювання цих олій в координатах Ареніуса. Точки залежності швидкості самоініціювання від температури (70; 80; 90 °C) у координатах Ареніуса $1/T - \ln W_c$ утворили пряму (для всіх досліджених зразків олій), що доводить вірність та точність методики. Для перевірки одержаних за швидким методом визначення строків зберігання олій визначали кінетику їх окиснення найбільш класичним шляхом – за зміною пероксидних чисел олій. Встановлені значення періодів індукції є наступними: лляна олія (при 24 °C) – 19 діб, соняшnikова олія (при 24 °C) – 24 діб, соєва олія (при 20 °C) – 42 доби, кукурудзяна олія (при 20 °C) – 33 доби. Значення строків зберігання за розробленою методикою (розрахованих екстраполяцією на задану температуру прямих у координатах Ареніуса) становили: лляна олія – 17 діб, соняшnikова олія – 22 доби, соєва олія – 39 діб, кукурудзяна олія – 31 добу. Розрахунок строку зберігання жиру за даними ПЧ не враховує присутності вторинних продуктів окиснення, тобто має підвищене значення.

Визначено, що застосування борошна пшеничного або подрібненого гороху як адсорбентів для вилучення продуктів окиснення не призводить до помітного зменшення вмісту гідропероксидів та альдегідів у жирі. Під впливом пшеничного борошна спостерігалось зниження ПЧ соняшnikової олії на 25 % та АЧ на 33 %. Під впливом горохового борошна ПЧ знизилось на 13 %, АЧ більш суттєво – на 48 %.

Доведено високу ефективність щодо зниження вмісту продуктів окиснення в жирах в результаті впливу етилового спирту та сірчаної кислоти як каталізатору за температури реакції 70 °C. Через 20 хв. реакції ПЧ олії знижується на 99 % (з 78 до 0,1 ммоль $\frac{1}{2}O_2$ /кг), АЧ збільшується з 2,12 до 4,15. Число ТOTOX зменшується з 158,12 до 4,35, тобто 97 %. Також відбувається повне відновлення смаку та запаху

соняшникової олії (зникає смак та запах згіркненої олії). Таким чином обробку рослинних жирів етанолом в присутності сірчаної кислоти слід рекомендувати як перспективний метод регенерації жирів щодо їхнього окисного стану.

ПЧ окисненої олії під впливом 1% амонію вуглекислого знизилось майже вдвічі (з 84,2 до 42,4 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг), зростання АЧ не спостерігалось. Значення ТОТОХ олії знизилось з 170,5 до 86,9, тобто на 49 %.

Обробка окиснених олій метабісульфітом натрію призводить до помітного зменшення вмісту в них продуктів окиснення. Вміст ПЧ у зразку кокосової олії зменшився на 54 % (з 3,8 до 2,1 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг), у зразку соняшникової – на 45 % (з 2,4 до 1,1 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг). Вміст карбонільних сполук знизився на 54 % (з 0,88% до 0,48%) для зразка кокосової олії та на 51 % (з 1,12% до 0,51%) для соняшникової олії. АЧ зменшилось на 59 та 56 % для кокосової та соняшникової олій відповідно. Продукти цієї реакції є водорозчинними і виводяться з олій шляхом їхнього промивання.

Експериментально визначено, що обробка жирів гліцерином приводе до часткового виведення гідропероксидів та альдегідів. В присутності каталізатору реакції утворення ацеталей – сірчаної кислоти (0,05 % та 0,1 % гліцерину по відношенню до олії), відбувається 51 %-ве зменшення ПЧ (з 19,5 до 9,5 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг) та 37 %-ве зменшення АЧ (з 5,6 до 3,5).

Доведено, що основні вторинні продукти окиснення жирів можуть бути виведені зі складу жирів за рахунок їх обробки водними розчинами цукрів. В результаті обробки цукрозою карбонільне число кокосової олії знизилася з 0,88 до 0,25 %, соняшникової олії – з 1,12 до 0,31 %, АЧ зменшилось з 8,05 до 3,44 (соняшникова олія) та з 12,18 до 6,03 (кокосова олія). Під впливом водного розчину цукрози та фруктози (співвідношення вода:цукор:фруктоза як 2:1:1) вміст гідропероксидів у зразку кокосової олії зменшився з 3,8 до 0,2 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг, у зразку соняшникової – з 2,4 до 0,18 ммоль $\frac{1}{2}\text{O}$ /кг. Вміст карбонільних сполук знизився з 1,12% до 0,09% для соняшникової олії та з 0,88% до 0,08% для кокосової олії. АЧ знизилось на 91 % та 74 % відповідно. ТОТОХ зменшився на 90 % для соняшникової олії та на 87 % для кокосової олії. Згіркнений запах та смак в оброблених зразках

рослинних жирів зникав.

Доведена ефективність щодо виведення зі складу окиснених жирів гідропероксидів та епоксидних з'єднань під впливом сечовини (1 % водного розчину) в присутності 0,2 % сірчаної кислоти (конц.98 %): ПЧ зменшилось на 97 % (з 80 до 2,3 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг), АЧ зросло на 20%. Вміст епоксидних сполук зменшився на 92 % (з 25 до 1,9 мг КОН/г).

Вміст гідропероксидів в умовах низькотемпературного окиснення (28 °C) не впливає на утворення відчуття згіркнення – навіть при високих значеннях ПЧ досліджених олій (соєва – 70, ріпакова – 40 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг тощо), вони не змінювали своїх органолептичних характеристик. А лляна олія при невисоких значеннях ПЧ (17 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг) вже суттєво змінила сенсорні характеристики – відчуття згіркнення було інтенсивним. Доведено, що користуючись кінетикою зміни показника анізидинове число можна прогнозувати момент згіркнення олій. Згіркнення відбувається після виходу з періоду індукції за даними кінетики анізидинових чисел.

Доведено, що збільшення вмісту гідропероксидів та альдегідів призводить до збільшення вмісту 3-MCPDE в дезодорованій олії: при послідовному зростанні ПЧ від 1,06 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг та АЧ від 0,55 у зразках окисненої соняшникової олії до ПЧ 9,88 і АЧ 10,38 вміст 3-MCPDE, утвореного в результаті дезодорування збільшувався послідовно з 560 до 1290 мкг/кг.

Навпаки, не виявлено кореляції між кількістю продуктів окиснення в соняшниковій олії та кількістю GE: зразок олії з ПЧ 1,06 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг та АЧ 0,55 утворив 440 мкг/кг GE; з ПЧ 2,11 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг та АЧ 1,89 – 270 мкг/кг GE; з ПЧ 9,88 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг та АЧ 10,38 – 390 мкг/кг GE.

Список опублікованих матеріалів за темою розділу 7 – [260-282].

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розроблено наукові основи, технічні рішення і оптимізовані технологічні режими технологій переробляння та захисту від окисного псування рослинних жирів. Ключовими технологічними рішеннями є низькотемпературне дезодорування, нові технології гідратування, оброблення соняшникових фосфатидних концентратів та дезодораційних дистилятів, одержання та використання натуральних антиоксидантів на базі рослин, вилучення продуктів окиснення та захист жирів від утворення ефірів 3-хлор-1,2-пропандіолу та гліцидолу.

1. Підтверджено висунуту концепцію можливості низькотемпературного дезодорування жирів як результату хімічних перетворень їхніх основних одоруючих компонентів, на основі одержаних експериментальних даних розроблено принципово нову технологію дезодорування рослинних жирів, яка здійснюється при температурах менших за 140 °C в умовах неглибокого вакууму.

2. Експериментально підтверджено, що проведення низькотемпературного дезодорування приводить до поліпшення показників якості та безпеки жирів: суттєво зменшується вміст в них продуктів окиснення, не утворюються токсичні компоненти – ефіри 3-хлор-1,2-пропандіолу та гліцидолу.

3. Запроваджено низку методів гідратування, які характеризуються низькими ефективними концентраціями запропонованих безпечних гідратаційних агентів ($\leq 0,1$ % по відношенню до олії), які дозволяють одержати гідратовану соняшкову олію з вмістом фосфоліпідів менше 0,05 % в перерахунку на стереоолелецитин. Досліджені гідратаційні агенти з урахуванням кількості їх введення за ефективністю розташовано в ряд (по зниженню ефективності): ацетат кальцію > суміш лимонної та бурштинової кислот (1:1) > хлорид амонію > суміш хлориду натрію та лимонної кислоти (1:2) > сульфат амонію > суміш лимонної та аскорбінової кислот (1:1) > бурштинова кислота > суміш лимонної та молочної кислот (1:1) > борошно пшеничне > аскорбінова кислота > борошно горохове. Сформульована концепція керування якістю фосфатидного концентрату на стадії гідратування: використання як гідратаційних агентів розчинів солей призводить до зниження в'язкості

фосфатидного концентрату, що зменшує негативний вплив сушіння на його якісні характеристики, а також є попередженням пластифікування фосфатидного концентрату в процесі зберігання.

4. Розроблена низка методів валоризації процесу очищення рослинних жирів. Доведена можливість дезодорування соняшникового фосфатидного концентрату, визначено ряд розріджувачів, здатних ефективно знижувати його в'язкість. Обґрунтовано два простих способи одержання концентратів токоферолів з соняшникового дезодораційного дистиляту, досліджено їх товарні характеристики та антиоксидантну активність.

5. Проведено системне оцінювання потенціалу поширених на території України рослин як сировини для одержання антиоксидантів. Створена методика порівняльної оцінки здатності антиоксидантів інгібувати процес окиснення жирів, за результатами використання якої досліджені антиоксиданти за їх ефективністю щодо гальмування окиснення соняшникової олії розташовуються в ряд: меліса трава (АОА=2,91) > спірея трава (2,75) > лопуху коріння (2,72) > ожини кора (2,58) > калини кора (2,53) > ожини листя (2,37) > ожини пагони (2,32) > чорниці кора (2,24) > чорниці пагони (2,20) > чебрець трава (2,11) > малини кора (2,11) > чорниці листя (2,05) > малини листя (2,01) > калини листя (1,99) > нагідки квіти (1,99) > кора дубу (1,96) > горобина чорноплідна (1,88) > чорниці плоди (1,86) > чорної смородини листя (1,82) > кропиви листя (1,77) > горобина звичайна (1,77) > розмарин листя (1,75) > ехінацея квіти (1,69) > петрушка (1,67) > рукола (1,65) > калини плоди (1,61) > малини плоди (1,60) > чорної смородини плоди (1,56) > м'ята перцева листя (1,50) > ромашка лікарська (1,48) > кріп (1,41). Антиоксидантна активність бутілгідроксіанізолу за тих же умов і концентрації (0,2 г/кг) дорівнює 1,69;

6. Визначені ефективні умови вилучення антиоксидантів з рослинної сировини, до яких слід віднести: застосування водно-етанольних розчинів зі вмістом етанолу 70-80 %; застосування у сукупності з ними харчових кислот (аскорбінової, лимонної); використання для екстрагування НВЧ-поля; застосування водно-етанольного екстрагування у поєднанні з гідролітичними ферментами та фосфоліпідами. Проведений порівняльний аналіз, який довів доцільність застосування рослинних антиоксидантів в технологіях жирів: доведена більша за синтетичний антиоксидант (бутілгідроксіанізол, ВНА) ефективність рослинних антиоксидантів за різних умов окиснення: під час смаження жиру у фритюрі (180 °C)

КЧ в присутності АО з кори калини є на 23 % меншим за КЧ жиру з ВНА через 5 діб смаження (0,2 мг/кг обох АО), в ході окиснення жиру при температурі 90 °С ПЧ олії через 15 годин смаження в присутності АО з листя ожини є на 130 % меншим порівняно з ПЧ олії з ВНА, а також в процесі низькотемпературного окиснення.

7. Експериментально доведена наявність прямої кореляції між вмістом продуктів окиснення, кислотних груп в соняшниковій олії та кількістю 3-MCPDE в дезодорованій соняшниковій олії. Експериментально встановлено, що завдяки розробленій технології низькотемпературного дезодорування вміст ефірів 3-MCPD та гліцидолу в соняшниковій олії є меншим за межу виявлення. На основі експериментальних досліджень сформульована концепція захисту рослинних жирів від високих концентрацій 3-MCPD-ефірів та гліцидолових ефірів, яка включає зменшення кислотних груп в жирах перед проведенням дезодорування, зниження вмісту продуктів окиснення в жирах, а також суттєве зниження температури дезодорування.

8. Створена та підтверджена теоретична база можливості суттєвого покращення окисного стану жирів за рахунок хімічних перетворень основних продуктів окиснення жирів з наступним їх відведенням. Доведена ефективність наступних реагентів: етиловий спирт або сечовина в присутності кислотного каталізатору, розчини цукрози та фруктози, амоній вуглекислий, метабісульфіт натрію.

9. Створений швидкий метод визначення строків зберігання рослинних жирів, здатний передбачати ці терміни у широкому діапазоні температур зберігання. Доведена достовірність результатів методу. Розглянуто передумови утворення відчуття згіркнення рослинних жирів. Показано, що, користуючись кінетикою зміни показника анізидинове число можна прогнозувати момент згіркнення олій: відчуття згіркнення формується безпосередньо після виходу з періоду індукції за даними анізидинових чисел.

10. Сформульована концепція захисту жирів від окисного псування, яка включає наступні елементи: зменшення вмісту продуктів окиснення в жирах за одним з розроблених методів; використання додаткових натуральних антиоксидантів для захисту жирів у процесі високотемпературного використання; швидке визначення строків зберігання жирів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Shurtleff, W., & Aoyagi, A. (2020). *History of cargill's work with soybeans and soy ingredients (1940-2020)*. Soyinfo Center.
2. Robert, C., Couëdelo, L., Vaysse, C., Michalski, M.-C. (2019). Vegetable lecithins: a review of their compositional diversity, impact on lipid metabolism and potential in cardiometabolic disease prevention. *Biochimie*, [169](#), 121-132. doi:10.1016/j.biochi.2019.11.017.
3. O'Donnell, V.B., Rossjohn, J., Wakelam, M.J. (2018). Phospholipid signaling in innate immune cells. *J Clin Invest*, 128(7), 2670–679. doi: [10.1172/JCI97944](#)
4. Cesarini, S., Haller, R., Diaz, P., Nielsen P. (2014). Combining phospholipases and a liquid lipase for one-step biodiesel production using crude oils. *Biotechnol Biofuels*, 7(1):29. doi: 10.1186/1754-6834-7-29.
5. Alagumuthu, M. (2019). Phospholipid – the dynamic structure between living and non-living world; a much obligatory supramolecule for present and future. *AIMS Molecular Science*, 6(1), 1-19. doi: [10.3934/molsci.2019.1.1](#)
6. Van Nieuwenhuyzen, W., Tomas, M. C. (2008). Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 110(5), 472–486. doi:10.1002/ejlt.200800041
7. Dijkstra, Albert J. Introduction to Degumming. *AOCS Lipid Library* [Internet]. Available from: <https://lipidlibrary.aocs.org/edible-oil-processing/introduction-to-degumming>.
8. Dijkstra A. Edible Oil Processing: Introduction to Degumming. *AOCS Lipid Library* [Internet]. Available from: <http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=40325>
9. Sen Gupta, A. K. (1986). Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Raffination der Speiseole. *Fette Seifen Anstrichm*, 88, 79–86.
10. Sengar, G., Kaushal, P., Sharma, H. K., Kaur, E.M. (2014). Degumming of rice bran oil. *Rev. Chem. Eng.*, 30(2), 183–198. doi:[10.1515/revce-2013-0030](#)

11. Sampaio, K.A., & Verhé, R. (2019). Enzymatic degumming of corn oil using phospholipase C from a selected strain of *Pichia pastoris*. *LWT - Food Science and Technology*, 107, 145–150. doi:[10.1016/j.lwt.2019.03.003](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.003)
12. Ye, Z. et al. (2016). Optimization and comparison of water degumming and phospholipase C degumming for rapeseed oil. *CyTA – Journal of Food*, 14(4), 604–12. doi:[10.1080/19476337.2016.1182218](https://doi.org/10.1080/19476337.2016.1182218)
13. Paisan, S., Chetpattananondh, P., Chongkhong, S. (2017). Assessment of water degumming and acid degumming of mixed algal oil. *J Environ Chem Eng*, 5(5), 5115–23. doi: [10.1016/j.jece.2017.09.045](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.045)
14. Wang, W., Pan, Y., Gong, K., Zhou, Q., Zhang, T., & Li, Q. (2019). A comparative study of ultrasonic degumming of silk sericin using citric acid, sodium carbonate and papain. *Coloration Technology*, 135(3), 195-201. doi: [10.1016/j.fbp.2021.07.005](https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.07.005)
15. Galhardo, F., Dayton, C. (2018). Enzymatic degumming. *AOCS lipid library* [Internet]. Available from:<http://lipidlibrary.aocs.org/OilsFats/content.cfm?ItemNumber=40324>
16. Zorn, K., & Bornscheuer, U.T. (2016). Engineering and application of enzymes for lipid modification, an update. *Prog. Lipid Res*, 63, 153-64.
17. Sein A., De Jong, R.M., Van Rij E.T. (2016). Phospholipase C. WO2016162456 (patent of DSM).
18. Tang L., Liu Y., Borch, K., Brask J. (2012). Polypeptides having phospholipase C activity and polynucleotides encoding same. WO2012062817 (patent of Novozymes).
19. dos Passos, R. M., da Silva, R. M., de Almeida Pontes, P. V., Morgano, M. A., Meirelles, A. J., Stevens, C. V., ... & Sampaio, K. A. (2022). Phospholipase cocktail: A new degumming technique for crude soybean oil. *Lwt*, 159, 113197. doi. [10.1016/j.lwt.2022.113197](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113197)
20. Passos, R. M., Ferreira, R.S.B., Batista, E.A.C. (2019). Degumming Alternatives for Edible Oils and Biodiesel Production. *Food and Public Health*, 9(5), 139-147. doi:[10.5923/j.fph.20190905.01](https://doi.org/10.5923/j.fph.20190905.01)

21. Gupta, M.K. (2017). *Practical Guide to Vegetable Oil Processing*. Elsevier.
22. Lamas, D.L., Crapiste, G.H., Constenla, D.T. (2014). Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. *LWT - Food Sci. Technol*, 58(1), 71–76. doi: [10.1016/j.lwt.2014.02.024](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.024)
23. Qu, Y. et al. (2017). Enzymatic degumming of soybean oil with magnetic immobilized phospholipase A2. *LWT - Food Science and Technology*, 73, 290–295. doi: [10.1016/j.lwt.2016.06.026](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.026)
24. Filkin, S. Y., & Fedorov, A. N. (2020). Expression, purification and biophysical characterization of recombinant *Streptomyces violaceoruber* phospholipase PLA2 overproduced in *Pichia pastoris*. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 50(6), 549-555. [doi:10.1080/10826068.2020.1712657](https://doi.org/10.1080/10826068.2020.1712657)
25. Jiang, X., Chang, M., Jin, Q., Wang, X. (2015). Application of phospholipase A1 and phospholipase C in the degumming process of different kinds of crude oils. *Process Biochem*, 50(3), 432–7. doi: [10.1016/j.procbio.2014.12.011](https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.12.011)
26. Szydłowska-Czerniak, A., Łaszewska, A. (2017). Optimization of a soft degumming process of crude rapeseed oil - Changes in its antioxidant capacity. *Food and Bioproducts Processing*, 105, 26-35. doi:10.1016/j.fbp.2017.05.012.
27. Yao, Y., & Huang, F. (2020). Silicon dioxide as an efficient adsorbent in the degumming of rapeseed oil. *Journal of cleaner production*, 268, 122344. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122344
28. Adedi, E., Sahari, M.-A., Barzegar, M., Azizi, M.-H. (2015). Optimisation of soya bean oil bleaching by ultrasonic processing and investigate the physico-chemical properties of bleached soya bean oil. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(4), 857-63. doi: [10.1111/ijfs.12689](https://doi.org/10.1111/ijfs.12689)
29. Mahmood-Fashandi, H., & Mousavi Khaneghah, A. (2016). Using of Ultrasonic in Degumming of Soybean and Sunflower Seed Oils: Comparison with the Conventional Degumming. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(1), 1-7. doi:10.1111/jfpp.12799
30. More, N. S., Gogate, P. R. (2018). Ultrasound assisted enzymatic degumming of

crude soybean oil. *Ultrason. Sonochem*, 42, 805-13. doi: [10.1016/j.ultsonch.2017.12.031](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.031)

31. Nie, K., & Jiang, W. (2022). A facile degumming method of kenaf fibers using deep eutectic solution. *Journal of natural fibers*, 19(3), 1115-1125. doi: [10.1080/15440478.2020.1795778](https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1795778)

32. More, N. S., Gogate, P. R. (2018). Intensified degumming of crude soybean oil using cavitation reactors. *Journal of Food Engineering*, 218, 33–43. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2017.08.029

33. Manjula, S., Subramanian, R. (2006). Membrane Technology in Degumming, Dewaxing, Deacidifying, and Decolorizing Edible Oils. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(7), 569-92. doi:10.1080/10408390500357746

34. Abdellah, M. H., Scholes, C. A., Liu, L., Kentish, S. E. (2020). Efficient degumming of crude canola oil using ultrafiltration membranes and bio derived solvents. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 59, 102274. doi:10.1016/j.ifset.2019.102274

35. Sehn, G., Gonçalves, L., Ming C. (2016). Ultrafiltration – based degumming of crude rice bran oil using a polymer membrane. *Grasas y Aceites*, 67(1), 1-8. doi: [10.3989/gya.0498151](https://doi.org/10.3989/gya.0498151)

36. Razi, F., Fathanah, U., & Erfiza, N. M. (2019). Fabrikasi Membran PES Ultrafiltrasi Dan Kinerjanya Pada Penyisihan Fosfolipid Minyak CPO. *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, 14(1), 89-96. doi: doi.org/10.23955/rkl.v14i1.13091

37. Aissou M., & Chemat F. (2017). Limonene as an agro -chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. *Comptes Rendus Chimie*, 20(4), 346-58.

38. Adhami, K., Asadollahzadeh, H., Ghazizadeh, M. (2019). A novel process for simultaneous degumming and deacidification of Soybean, Canola and Sunflower oils by tetrabutylphosphonium phosphate ionic liquid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 245-50. doi:10.1016/j.jiec.2019.03.048

39. Greyt, W. (2020). Deodorization. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1–44. doi:10.1002/047167849x.bio027.pub2

40. Commission Regulation (EU) 2018/290 of 26 February 2018 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of glycidyl fatty acid esters in vegetable oils and fats, infant formula, follow-on formula and foods for special medical purposes intended for infants and young children (Text with EEA relevance). *OJL*.2018. Vol. 55. P. 27–29. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=OJ:L:2018:055:TOC>

41. Arienzo, M., Toscanesi, M., Trifuoggi, M., Ferrara, L., Stanislao, C., Donadio, C., & Carella, F. (2019). Contaminants bioaccumulation and pathological assessment in *Mytilus galloprovincialis* in coastal waters facing the brownfield site of Bagnoli, Italy. *Marine pollution bulletin*, 140, 341-352. doi. org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.064

42. Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs. Off. J. Eur. Union, 320, 18-23.

43. Matthäus, B., & Pudel, F. Mitigation of 3-MCPD and glycidyl esters within the production chain of vegetable oils especially palm oil. *Lipid Technology*. 2013. № 25(7). P. 151-155. <https://doi.org/10.1002/lite.201300288>

44. Venegas, R. M., Oliver, T., Liu, G., Heron, S. F., Clark, S. J., Pomeroy, N., ... & Brainard, R. E. (2019). The rarity of depth refugia from coral bleaching heat stress in the western and central Pacific Islands. *Scientific reports*, 9(1), 19710. doi.org/10.7717/peerj.7473

45. Aksoz, E., Korkut, O., Aksit, D., & Gokbulut, C. (2020). Vitamin E (α -, β + γ - and δ -tocopherol) levels in plant oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 35(5), 504–510. doi:10.1002/ffj.3585.

46. Azzi, A. (2019). Tocopherols, tocotrienols and tocomonoenols: Many similar molecules but only one vitamin E. *Redox biology*, 26, 101259. doi.org/10.1016/j.redox.2019.101259

47. Atta, N.M.M., Al-Okaby, M.F. (2022) Study to Solve the Problem of Color Reversion in Refined Soybean Oil. *Food and Nutrition Sciences*, 13, 224-237. <https://doi.org/10.4236/fns.2022.133019>

48. Liu, K. Y., Nakatsu, C. H., Jones-Hall, Y., Kozik, A., & Jiang, Q. (2021). Vitamin E alpha-and gamma-tocopherol mitigate colitis, protect intestinal barrier function and modulate the gut microbiota in mice. *Free Radical Biology and Medicine*, 163, 180-189. doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.12.017
49. Wu, Y., & He, R. (2019). The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of rapeseed oils. *PLoS one*, 14(3), e0212879. doi.org/10.1371/journal.pone.0212879
50. Ras, R. T. et al. (2014). LDL-cholesterol-lowering effect of plant sterols and stanols across different dose ranges: A meta-analysis of randomised controlled studies. *British Journal of Nutrition*, 2014/04/30. Cambridge University Press, 112(2), 214–219. doi: 10.1017/S0007114514000750
51. Dikshit, S., Bubna, S., Gupta, A., & Kumar, P. (2019). *Advances in various techniques for isolation and purification of sterols. Journal of Food Science and Technology*. doi:10.1007/s13197-019-04209-3
52. Verleyen, T., Forcades, M., Verhé, R. et al. (2002). Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 79, 117–122. doi: 10.1007/s11746-002-0444-3.
53. Wu, Ying, Zhou, Runsong, Wang, Zhigao, & Fu, Jinxia. (2019). The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of rapeseed oils. *PLOS ONE*, 14(3), e0212879–. doi:10.1371/journal.pone.0212879
54. EC Communication (2019). Trans Fats in Foods. A New Regulation for EU Consumers: fact sheet. https://food.ec.europa.eu/safety/labelling-and-nutrition/trans-fat-food_en
55. León-Camacho, M., Ruiz-Mendéz, M.V., Graciani-Constante, M., and Graciani-Constante, E. (2001). Formation of stigmasta-3,5-diene in olive oil during deodorization and/or physical refining using nitrogen as stripping gas. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 103: 85–92. DOI:10.3989/gya.2004.v55.i3.170
56. Dijkstra, A. J., & Segers, J. C. (2007). Production and refining of oils and fats. *The lipid handbook*, 143-262.

57. Reddy, B. S. (2020). Dietary lipids and colon cancer. *Handbook of Lipids in human nutrition*, 129-134.
58. Shier, W. T. (Ed.). (2020). *Handbook of toxinology*. CRC Press.
59. Eisenreich, A., Monien, B. H., Götz, M. E., Buhrke, T., Oberemm, A., Schultrich, K., ... & Schäfer, B. (2022). 3-MCPD as contaminant in processed foods: state of knowledge and remaining challenges. *Food Chemistry*, 134332. [doi. 10.1016/j.foodchem.2022.134332](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134332)
60. Jędrkiewicz R., Kupka M., Głowacz A., Gromadzka J., Namieśnik J. (2016). MCPD: A Worldwide Problem of Food Chemistry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56(14), 2268-2277. doi: 10.1016/j.foodchem.2022.134332
61. Zelinková Z, Svejčková B, Velíšek J and Doležal M, 2006. Fatty acid esters of 3-chloropropane-1,2-diol in edible oils. *Food Additives and Contaminants*, Vol.23, P. 1290–1298. doi: [10.1080/02652030600887628](https://doi.org/10.1080/02652030600887628)
62. EFSA. (2016). Risks for human health related to the presence of 3- and 2-monochloropropanediol (MCPD), and their fatty acid esters, and glycidyl fatty acid esters in food. *EFSA Journal*, 14(5). doi: 10.2903/j.efsa.2016.4426
63. Ermacora, A, Hrnčirik, K. (2014). Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining. *Food Chemistry*, 161, 383–389. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.03.130
64. Chloroesters in foods: An emerging issue [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.aocs.org/stay-informed/inform-magazine/featured-articles/chloroesters-in-foods-an-emerging-issue-april-2009?SSO=True>.
65. Karšulínová L. Folprechtová B., Doležal M., Dostálová J. (2007). Analysis of the lipid fractions of coffee creamers, cream aerosols, and bouillon cubes for their health risk associated constituents. *Czech Journal of Food Sciences*, 25(5), 257–264. doi: [10.17221/679-CJFS](https://doi.org/10.17221/679-CJFS)
66. Weißhaar R. (2011). Fatty acid esters of 3-MCPD: Overview of occurrence and exposure estimates. *Eur J Lipid Sci Technol*, 113(3), 304–308. doi:

[10.1002/ejlt.201000312](https://doi.org/10.1002/ejlt.201000312)

67. Yan, J, Oeya, SB, van Leeuwena, SP. (2018). Discrimination of processing grades of olive oil and other vegetable oils by monochloropropanediol esters and glycidyl esters. *Food Chemistry*, 248, 93-100. doi: [10.1016/j.foodchem.2017.12.025](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.025)

68. MacMahon, S, Begley, TH, & Diachenko, GW. (2013). Occurrence of 3-MCPD and glycidyl esters in edible oils in the United States. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30(12), 2081-2092. doi:[10.1080/19440049.2013.840805](https://doi.org/10.1080/19440049.2013.840805)

69. Li, C. (2015). Exposure assessment of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters from edible oils and fats in China. *Food and Chemical Toxicology*, 75, 8-13. doi: [10.1016/j.fct.2014.10.003](https://doi.org/10.1016/j.fct.2014.10.003)

70. Jędrkiewicz, R, Głowacz, A, Gromadzka, J, Namieśnik, J. (2016). Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Control*, 59, 487-492. doi: [10.1016/j.foodcont.2015.05.039](https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2015.05.039)

71. Almoselhy, RIM, Eid, MM, Abd El-Baset, WS, & Aboelhassan, AFA. (2021). Determination of 3-MCPD in some edible oils using GC-MS/MS. *Egyptian Journal of Chemistry*, 64(3), 1639-1652. doi:10.21608/EJCHEM.2021.64084.3373

72. Seefelder W. (2008). Esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD) in vegetable oils: significance in the formation of 3-MCPD. *Food Additives and Contaminants: Part A*, 25(4), 391–400. doi:[10.1080/02652030701385241](https://doi.org/10.1080/02652030701385241)

73. Kuhlmann, J. (2016). Analysis and occurrence of dichloropropanol fatty acid esters and related process-induced contaminants in edible oils and fats. *Eur J Lipid Sci Technol*, 118(3), 382-395. doi: [10.1002/ejlt.201400518](https://doi.org/10.1002/ejlt.201400518)

74. Kuhlmann, J. (2011). Determination of bound 2,3-epoxy-1- propanol (glycidol) and bound monochloropropanediol (MCPD) in refined oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, 113, 335-344. doi: [10.1002/ejlt.201000313](https://doi.org/10.1002/ejlt.201000313)

75. Weißhaar, R, Perz, R. (2010). Fatty acid esters of glycidol in refined fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(2), 158-165. doi: [10.1002/ejlt.200900137](https://doi.org/10.1002/ejlt.200900137)

76. Yamazaki, K. (2013). A new, direct analytical method using LC-MS/MS for fatty acid esters of 3-chloro-1,2-propanediol (3-MCPD esters) in edible oils. *Food Additives and Contaminants – Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*, 30(1), 52–68. doi: [10.1080/19440049.2012.713031](https://doi.org/10.1080/19440049.2012.713031)
77. Granvogl, M., & Schieberle, P. (2011, November). Development of direct quantification method of glycidyl esters in edible fats and oils via stable isotope dilution analysis. In *final conference of the FEI project* (Vol. 21).
78. Li, C., Li, L., Jia, H., Wang, Y., Shen, M., Nie, S., & Xie, M. (2016). Formation and reduction of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in peanut oil during physical refining. *Food Chemistry*, 199, 605-611. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.12.015
79. Cichelli, A., Riciputi, Y., Cerretani, L., Caboni, M. F., d' Alessandro N. (2020). Glycidols Esters, 2-Chloropropane-1,3-Diols, and 3-Chloropropane-1,2-Diols Contents in Real Olive Oil Samples and their Relation with Diacylglycerols. *J Am Oil Chem Soc*, 97(1), 15-23. doi: [10.1002/aocs.12302](https://doi.org/10.1002/aocs.12302)
80. Yan, J, Oeya, SB., van Leeuwena SPJ. (2018). Discrimination of processing grades of olive oil and other vegetable oils by monochloropropanediol esters and glycidyl esters. *Food Chemistry*, 248, 93–100. doi: [10.1016/j.foodchem.2017.12.025](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.12.025)
81. Jędrkiewicz, R., Głowacz, A., Gromadzka, J., & Namieśnik, J. (2016). Determination of 3-MCPD and 2-MCPD esters in edible oils, fish oils and lipid fractions of margarines available on Polish market. *Food Control*, 59, 487-492. doi: 10.1016/j.foodcont.2015.05.039
82. Pudiel, F., Benecke, P., Fehling, P., Freudenstein, A., Matthäus, B., & Schwaf, A. (2011). On the necessity of edible oil refining and possible sources of 3-MCPD and glycidyl esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(3), 368– 373. doi: [10.1002/ejlt.201000460](https://doi.org/10.1002/ejlt.201000460)
83. Freudenstein, A, Weking, J, & Matthäus, B. (2013). Influence of precursors on the formation of 3-MCPD and glycidyl esters in a model oil under simulated deodorization conditions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 115(3), 286–294. doi: [10.1002/ejlt.201200226](https://doi.org/10.1002/ejlt.201200226)

84. Ramli, M. R., Siew, W. L., Ibrahim, N. A., Hussein, R., Kuntom, A., Abd. Razak, R. A., & Nesaretnam, K. (2012). Effects of degumming and bleaching on 3-MCPD esters formation during physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(11), 1839–1844. doi: [10.1007/s11746-011-1858-0](https://doi.org/10.1007/s11746-011-1858-0)

85. Sim, B. I., Khor, Y. P., Lai, O. M., Yeoh, C. B., Wang, Y., Liu, Y., ... & Tan, C. P. (2020). Mitigation of 3-MCPD esters and glycidyl esters during the physical refining process of palm oil by micro and macro laboratory scale refining. *Food chemistry*, 328, 127147. doi: [10.1016/j.foodchem.2020.127147](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127147)

86. heng, W., Liu, G., Wang, L., & Liu, Z. (2017). Glycidyl fatty acid esters in refined edible oils: A review on formation, occurrence, analysis, and elimination methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(2), 263– 281. doi: [10.1111/1541-4337.12251](https://doi.org/10.1111/1541-4337.12251)

87. Sun, C., Wu, N., Kou, S., Wu, H., Liu, Y., Pei, A., & Li, Q. (2023). Occurrence, formation mechanism, detection methods, and removal approaches for chloropropanols and their esters in food: An updated systematic review. *Food Chemistry: X*, 17 doi:10.1016/j.fochx.2022.100529

88. Demydova, A., & Nosenko, T. (2021). Influence of fat refining stages on the content of mcpd-esters and glycidyl esters in deodorated oils and methods of reducing their concentration. DOI: [10.24263/2225-2924-2021-27-3-15](https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-3-15)

89. Zhang, H., Jin, P., Zhang, M., Cheong, L., Hu, P., Zhao, Y., ... Xu, X. (2016). Mitigation of 3-monochloro-1,2-propanediol ester formation by radical scavengers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(29), 5887– 5892. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b02016>

90. Wong, Y. H., Goh, K. M., Nyam, K. L., Nehdi, I. A., Sbihi, H. M., & Tan, C. P. (2018). Effects of natural and synthetic antioxidants on changes in 3-MCPD esters and glycidyl ester in palm olein during deep-fat frying. *Food Control*. doi:10.1016/j.foodcont.2018.10.006

91. Budilarto, E. S., & Kamal-Eldin, A. (2015). The supramolecular chemistry of lipid oxidation and antioxidation in bulk oils. *Eur J Lipid Sci Technol*, 117(8), 1095- 1137.

doi: 10.1002/ejlt.201400200

92. Parveez, G. K. A., Hishamuddin, E., Loh, S. K., Ong-Abdullah, M., Salleh, K. M., Bidin, M. N. I. Z., ... & Idris, Z. (2020). Oil palm economic performance in Malaysia and R&D progress in 2019. *Journal of Oil Palm Research*, 32(2), 159-190. <http://jopr.mpob.gov.my/wp-content/uploads/2020/06/JOPR-Vol-322-June-2020-1-1.pdf>

93. Golfinopoulos, S.K., Lekkas, T.D. and Nikolaou, A.D. (2000) Comparison of Methods for Determination of Volatile Organic Compounds in Drinking Water. *Chemosphere*, 41, 1149-1154 doi:[10.1016/s0045-6535\(00\)00553-1](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00553-1)

94. Jeleń, H. H., Majcher, M., & Dziadas, M. (2012). Microextraction techniques in the analysis of food flavor compounds: A review. *Analytica Chimica Acta*, 738, 13–26. doi:10.1016/j.aca.2012.06.006

95. Fortini, M., Migliorini, M., Cherubini, C., Cecchi, L., & Calamai, L. (2017). Multiple internal standard normalization for improving HS-SPME-GC-MS quantitation in virgin olive oil volatile organic compounds (VOO-VOCs) profile. *Talanta*, 165, 641–652. doi:10.1016/j.talanta.2016.12.082

96. Jeleń, H. H., Obuchowska, M., Zawirska-Wojtasiak, R., & Wąsowicz, E. (2000). Headspace Solid-Phase Microextraction Use for the Characterization of Volatile Compounds in Vegetable Oils of Different Sensory Quality. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(6), 2360–2367. doi:10.1021/jf991095v

97. Volatile Compounds in Food <https://www.vcf-online.nl/VcfHome.cfm>

98. Xu, L., Yu, X., Li, M., Chen, J., & Wang, X. (2017). Monitoring oxidative stability and changes in key volatile compounds in edible oils during ambient storage through HS-SPME/GC–MS. *International Journal of Food Properties*, 20(sup3), S2926–S2938. doi:10.1080/10942912.2017.1382510

99. Laska, M., & Ringh, A. (2010). How big is the gap between olfactory detection and recognition of aliphatic aldehydes?. *Attention, Perception, & Psychophysics*, 72, 806-812. doi:10.3758/APP.72.3.806

100. Liu, Y., Li, J., Cheng, Y., & Liu, Y. (2019). Effect of frying oils' fatty acid profile on quality, free radical and volatiles over deep-frying process: A comparative study using

chemometrics. *Lwt*, 101, 331-341. doi:10.1016/j.lwt.2018.11.033

101. Ozcan-Sinir, G. (2020). Detection of adulteration in extra virgin olive oil by selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) and chemometrics. *Food Control*, 107433. doi:10.1016/j.foodcont.2020.107433

102. Scortichini, S., Boarelli, M. C., Castello, M., Chiavarini, F., Gabrielli, S., Marcantoni, E., & Fiorini, D. (2020). Development and application of a solid-phase microextraction gas chromatography mass spectrometry method for analysing volatile organic compounds produced during cooking. *Journal of Mass Spectrometry*, e4534. doi:10.1002/jms.4534

103. Molina-Garcia, L., Santos, C. S. P., Cunha, S. C., Casal, S., & Fernandes, J. O. (2017). Comparative fingerprint changes of toxic volatiles in low PUFA vegetable oils under deep-frying. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(2), 271-284. doi:[10.1007/s11746-016-2943-1](https://doi.org/10.1007/s11746-016-2943-1)

104. Domínguez, R., Gómez, M., Fonseca, S., & Lorenzo, J. M. (2014). Influence of thermal treatment on formation of volatile compounds, cooking loss and lipid oxidation in foal meat. *LWT-Food Science and Technology*, 58(2), 439-445. doi:10.1016/j.lwt.2014.04.006

105. Goicoechea, E., & Guillén, M. D. (2014). Volatile compounds generated in corn oil stored at room temperature. Presence of toxic compounds. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(4), 395-406. doi:[10.1002/ejlt.201300244](https://doi.org/10.1002/ejlt.201300244)

106. Wu, N., Fu, X., Zhuang, K., Wu, X., & Wang, X. (2019). Effects of dietary replacement of fish oil by vegetable oil on proximate composition and odor profile of hepatopancreas and gonad of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*). *Journal of food biochemistry*, 43(10), e12646. doi:[10.1111/jfbc.12646](https://doi.org/10.1111/jfbc.12646)

107. Fournier, V., Destailats, F., Lambelet, P., Dionisi, F., Sebedio, J.L. & Berdeaux, O. (2007). Degradation products formed from long-chain PUFA during deodorization of fish oil. *Lipid Technology*, 19, 9–11 doi:[10.1002/lite.200600003](https://doi.org/10.1002/lite.200600003)

108. Fang, Y., Gu, S., Zhang, J., Liu, S., Ding, Y., & Liu, J. (2017). Deodorisation of fish oil by nanofiltration membrane process: focus on volatile flavour compounds and

fatty acids composition. *International Journal of Food Science & Technology*, 53(3), 692–699. doi:10.1111/ijfs.13644.

109. Song, G., Zhang, M., Peng, X., Yu, X., Dai, Z., & Shen, Q. (2018). Effect of deodorization method on the chemical and nutritional properties of fish oil during refining. *LWT*, 96, 560–567. doi:10.1016/j.lwt.2018.06.004

110. Song, G., Dai, Z., Shen, Q., Peng, X., & Zhang, M. (2018). Analysis of the changes in volatile compound and fatty acid profiles of fish oil in chemical refining process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(2), 1700219. doi:10.1002/ejlt.201700219

111. Song, G., Dai, Z., Shen, Q., Peng, X., & Zhang, M. (2017). Analysis of the Changes in Volatile Compound and Fatty Acid Profiles of Fish Oil in Chemical Refining Process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(2), 1700219. doi:10.1002/ejlt.201700219

112. Rubio-Rodríguez, N., De Diego, S. M., Beltrán, S., Jaime, I., Sanz, M. T., & Rovira, J. (2012). Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: A comparison with other extraction methods. *Journal of Food Engineering*, 109(2), 238–248. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2011.10.011

113. Song, G., Dai, Z., Shen, Q., Peng, X., & Zhang, M. (2018). Analysis of the changes in volatile compound and fatty acid profiles of fish oil in chemical refining process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(2), 1700219. doi: [10.1002/ejlt.201700219](https://doi.org/10.1002/ejlt.201700219)

114. Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2018). *Organic chemistry: structure, mechanism, synthesis*. Academic Press. doi:10.1016/B978-0-12-800780-8.00019-X

115. Capeletti, M. R., Balzano, L., de la Puente, G., Laborde, M., & Sedran, U. (2000). Synthesis of acetal (1,1-diethoxyethane) from ethanol and acetaldehyde over acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 198(1-2), L1–L4. doi:10.1016/s0926-860x(99)00502-5

116. EFSA Panel on Food Additives and Nutrient Sources added to Food (ANS), Mortensen, A., Aguilar, F., Crebelli, R., Di Domenico, A., Frutos, M. J., ... & Dusemund,

B. (2017). Re-evaluation of lecithins (E 322) as a food additive. *EFSA Journal*, 15(4), e04742. doi: [10.2903/j.efsa.2017.4742](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2017.4742)

117. List, G. R. (2015). Soybean lecithin: Food, industrial uses, and other applications. *Polar lipids*, 1-33.

118. Szuhaj, B. F., Yeo, J., & Shahidi, F. (2020). *Lecithins. Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1 -86. doi:10.1002/047167849x.bio011.pub2

119. van Nieuwenhuyzen, W., & Tomás, M. C. (2008). Update on vegetable lecithin and phospholipid technologies. *European journal of lipid science and technology*, 110(5), 472-486. doi: [10.1002/ejlt.200800041](https://doi.org/10.1002/ejlt.200800041)

120. Robert, C., Couëdelo, L., Vaysse, C., & Michalski, M. C. (2020). Vegetable lecithins: A review of their compositional diversity, impact on lipid metabolism and potential in cardiometabolic disease prevention. *Biochimie*, 169, 121-132. doi: 10.1016/j.biochi.2019.11.017

121. Rigolle, A., Gheysen, L., Depypere, F., Landuyt, A., Van Den Abeele, K., & Foubert, I. (2015). Lecithin influences cocoa butter crystallization depending on concentration and matrix. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(11), 1722-1732. doi: [10.1002/ejlt.201400555](https://doi.org/10.1002/ejlt.201400555)

122. Krüger, S., Bürmann, L., & Morlock, G. E. (2015). Comparison and characterization of soybean and sunflower lecithins used for chocolate production by high-performance thin-layer chromatography with fluorescence detection and electrospray mass spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*, 63(11), 2893-2901. doi: [10.1021/jf506332f](https://doi.org/10.1021/jf506332f)

123. Szuhaj, B. F., Yeo, J., & Shahidi, F. (2005). *Lecithins. Bailey's industrial oil and fat products*, 1-86. DOI: 10.1002/047167849X.bio011.pub2

124. Lambourne, D., Covey, G. H., Chai, E., & Dunstan, D. (1999). *Lecithin gum rheology and processing implications. Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76(1), 67–72. doi:10.1007/s11746-999-0049-8

125. Kim, H., Ho, C.-T., & Chang, S. S. (1984). Isolation and identification of

volatile flavor compounds in commercial oil-free soybean lecithin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(7), 1235–1238. doi:10.1007/bf02636260

126. Soontornchatchawate, A., Chintanalert, S., Kitchaiya, P., & Namkanisorn, A. (2022). Scrubbed palm fatty acid distillate as vitamin E concentrate. *Journal of Oleo Science*, 71(1), 51-55. doi:10.5650/JOS.ESS21169

127. Aslam, A., & Schroën, K. (2023). Lipid oxidation in food emulsions: A review dedicated to the role of the interfacial area. *Current Opinion in Food Science*, 51 doi:10.1016/j.cofs.2023.101009

128. Coughlan, R., Kilcawley, K., Skibinska, I., Moane, S., & Larkin, T. (2023). Analysis of volatile organic compounds in irish rapeseed oils. *Current Research in Food Science*, 6 doi:10.1016/j.crfs.2022.100417

129. Mohammadi, A., Jafari, S. M., Esfanjani, A. F., & Akhavan, S. (2016). Application of nanoencapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. *Food Chemistry*, 190, 513–519. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.115>

130. Wang, Y., Cao, X., Shi, J., Li, X., Liu, Y., & Xu, Y. -. (2023). Tracking the dynamics of epoxy triglycerides during thermal oxidation by liquid chromatography-mass spectrometry. *Food Control*, 146 doi:10.1016/j.foodcont.2022.109523

131. Pohl, F., Lin, P.K.T. (2018). The potential use of plant natural products and plant extracts with antioxidant properties for the prevention/treatment of neurodegenerative diseases: In vitro, in vivo and clinical trials. *Molecules*. 23 (12), 3283. doi:10.3390/molecules23123283

132. Ling, T. (2015). Oxidation of polyunsaturated fatty acids and its impact on food quality and human health. *Advances in Food Technology and Nutritional Sciences*, 1(6), 135–142. doi:[10.17140/AFTN-SOJ-1-123](https://doi.org/10.17140/AFTN-SOJ-1-123)).

133. Ahmed, M., Pickova, J., Ahmad, T., Liaquat, M., Farid, A., & Jahangir, M. (2016). Oxidation of lipids in foods. *Sarhad Journal of Agriculture*. doi:10.17582/journal.sja/2016.32.3.230.238.

134. Sharma, S., Cheng, S.-F., Bhattacharya, B., & Chakkaravarthi, S.

(2019). Efficacy of free and encapsulated natural antioxidants in oxidative stability of edible oil: Special emphasis on nanoemulsion-based encapsulation. *Trends in Food Science & Technology*. doi:10.1016/j.tifs.2019.07.030

135. Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 5(4), 169-186. doi: [10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x](https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2006.00009.x).

136. Baştürk, A., Ceylan, M. M., Çavuş, M., Boran, G., & Javidipour, I. (2018). Effects of some herbal extracts on oxidative stability of corn oil under accelerated oxidation conditions in comparison with some commonly used antioxidants. *LWT*, 89, 358–364. doi:10.1016/j.lwt.2017.11.005

137. Mohammadi, A., Jafari, S. M., Esfanjani, A. F., & Akhavan, S. (2016). Application of nanoencapsulated olive leaf extract in controlling the oxidative stability of soybean oil. *Food Chemistry*, 190, 513–519. doi:[10.1016/j.foodchem.2015.05.115](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.115)

138. Perumalla Venkata, R., & Subramanyam, R. (2016). Evaluation of the deleterious health effects of consumption of repeatedly heated vegetable oil. *Toxicology Reports*, 3, 636–643. doi:[10.1016/j.toxrep.2016.08.003](https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2016.08.003).

139. Sadowska-Bartosz, I., & Bartosz, G. (2014). Effect of antioxidants supplementation on aging and longevity. *BioMed research international* doi:10.1155/2014/404680 404680

140. Vaiserman, A., Koliada, A., Zayachkivska, A., Lushchak, O. (2020). Nanodelivery of natural antioxidants: an anti-aging perspective. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 7, 447. doi:10.3389/fbioe.2019.00447.

141. Park, C., Yeo, H., Baskar, T., Park, Y., Park, J., Lee, S., & Park, S. (2019). In Vitro Antioxidant and Antimicrobial Properties of Flower, Leaf, and Stem Extracts of Korean Mint. *Antioxidants*, 8(3), 75. doi:10.3390/antiox8030075

142. Choe, E., & Min, D. B. (2006). Mechanisms and factors for edible oil oxidation. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 5(4), 169-186. doi:10.1111/j.

143. Lü, J. M., Lin, P. H., Yao, Q., & Chen, C. (2010). Chemical and molecular

mechanisms of antioxidants: experimental approaches and model systems. *Journal of cellular and molecular medicine*, 14(4), 840-860. doi:[10.1111/j.1582-4934.2009.00897.x](https://doi.org/10.1111/j.1582-4934.2009.00897.x)

144. Cui, X., Lin, Q., Liang, Y. (2020). Plant-derived antioxidants protect the nervous system from aging by inhibiting oxidative stress. *Front. Aging Neurosci.* 12, 209. doi:10.3389/fnagi.2020.00209.

145. Emanuel, N. M., & Lyaskovskaya, Y. N. (1961). Inhibition of fat oxidation processes. Moscow: Pishchepromizdat, 361 p.

146. Perevozkina, M. G. (2014). Testing the antioxidant activity of polyfunctional compounds by kinetic methods.

147 Zafar, F., Asif, H. M., Shaheen, G., Ghauri, A. O., Rajpoot, S. R., Tasleem, M. W., . . . Nazar, H. (2023). A comprehensive review on medicinal plants possessing antioxidant potential. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 50(3), 205-217. doi:10.1111/1440-1681.13743

[148.](#) Šojić, B., Milošević, S., Savanović, D., Zeković, Z., Tomović, V., & Pavlić, B. (2023). Isolation, bioactive potential, and application of essential oils and terpenoid-rich extracts as effective antioxidant and antimicrobial agents in meat and meat products. *Molecules*, 28(5) doi:10.3390/molecules28052293

149. Varghese, S. M., Parisi, S., Singla, R. K., & Begum, A. A. (2022). Food Safety and Quality Control in Food Industry. *Trends in Food Chemistry, Nutrition and Technology in Indian Sub-Continent*, 31-44. doi:

150. Sundar, S. K., & Parikh, J. K. (2023). Advances and trends in encapsulation of essential oils. *International Journal of Pharmaceutics*, 635, 122668. doi:10.1016/j.ijpharm.2023.122668

151. Robledo, S. N., Tesio, A. Y., Ceballos, C. D., Zon, M. A., & Fernández, H. (2014). Electrochemical ultra-micro sensors for the determination of synthetic and natural antioxidants in edible vegetable oils. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 192, 467–473. doi:[10.1016/j.snb.2013.11.023](https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.023)

152. Taghvaei, M., & Jafari, S. M. (2015). Application and stability of natural antioxidants in edible oils in order to substitute synthetic additives. *Journal of Food Science*

& Technology. doi:10.1007/s13197-013-1080-1.

153. Shasha, D., Magogo, C., & Dzomba, P. (2014). Reversed phase HPLC-UV quantitation of BHA, BHT and TBHQ in food items sold in bindura supermarkets, Zimbabwe. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4(5), 578–584. doi: 10.9734/IRJPAC/2014/10419

154. Aladedunye, F. A. (2014). Natural antioxidants as stabilizers of frying oils. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 116(6), 688–706. doi:10.1002/ejlt.201300267.

155. Rakmai, J., Cheirsilp, B., Mejuto, J. C., Simal-Gándara, J., & Torrado-Agrasar, A. (2018). Antioxidant and antimicrobial properties of encapsulated guava leaf oil in hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. *Industrial Crops and Products*, 111, 219–225. doi:10.1016/j.indcrop.2017.10.027

156. Bodoira, R. M., Pencic, M. C., Ribotta, P. D., & Martínez, M. L. (2017). Chia (*Salvia hispanica* L.) oil stability: Study of the effect of natural antioxidants. *Food Science and Technology*, 75, 107–113. doi:10.1016/j.lwt.2016.08.031

157. Carlsen, M. H., Halvorsen, B. L., Holte, K., Bøhn, S. K., Dragland, S., Sampson, L., ... & Blomhoff, R. (2010). The total antioxidant content of more than 3100 foods, beverages, spices, herbs and supplements used worldwide. *Nutrition journal*, 9(1), 1-11. doi:[10.1186/1475-2891-9-3](https://doi.org/10.1186/1475-2891-9-3)

158. Pateiro, M., Gómez-Salazar, J. A., Jaime-Patlán, M., Sosa-Morales, M. E., & Lorenzo, J. M. (2021). Plant Extracts Obtained with Green Solvents as Natural Antioxidants in Fresh Meat Products. *Antioxidants*, 10(2), 181. doi:10.3390/antiox10020181

159. Putnik, P., Lorenzo, J., Barba, F., Roohinejad, S., Jambrak, A.R., Granato, D., Montesano, D., & Kovačević, D.B. (2018). Novel food processing and extraction technologies of high-added value compounds from plant materials. *Foods*, 7, 106. doi:10.3390/foods7070106

160. Skrypnik, L.N., Kislyakova, L.A., Maslennikov, P.V., & Feduraev. (2021). Accumulation of phenolic antioxidants in flowers and fruits of guelder rose (*Viburnum*

opulus L.) depending on site conditions. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 677, 042042. doi:10.1088/1755-1315/677/4/042042

161. Polka, D., Podsędek, A., & Koziołkiewicz, M. (2019). Comparison of Chemical Composition and Antioxidant Capacity of Fruit, Flower and Bark of *Viburnum opulus*. *Plant Foods for Human Nutrition*. doi:10.1007/s11130-019-00759-1

162. Palmieri, S., Pellegrini, M., Ricci, A., Compagnone, D., & Lo Sterzo, C. (2020). Chemical Composition and Antioxidant Activity of Thyme, Hemp and Coriander Extracts: A Comparison Study of Maceration, Soxhlet. *UAE and RSLDE Techniques. Foods*, 9(9), 1221. doi:10.3390/foods9091221

163. Chernukha, I., Fedulova, L., Vasilevskaya, E., Kulikovskii, A., Kupaeva, N., & Kotenkova, E. (2021). Antioxidant effect of ethanolic onion (*Allium cepa*) husk extract in ageing rats. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(5), 2877–2885. doi:10.1016/j.sjbs.2021.02.020

164. Wang, Y. Z., Fu, S. G., Wang, S. Y., Yang, D. J., Wu, Y. H. S., & Chen, Y. C. (2018). Effects of a natural antioxidant, polyphenol-rich rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract, on lipid stability of plant-derived omega-3 fatty-acid rich oil, *LWT*, 89, 210-216. doi:10.1016/j.lwt.2017.10.055

165. Smetanska, I., Helfert, J., Appeltauer-Brandl, U., Voytsekhivskiy, V. (2016). Antioxidant activity of apple peels. *Mechanics and technology*, 2 (52), 61-65. doi:[10.1021/jf020782a](https://doi.org/10.1021/jf020782a)

166. Robles-Ramírez, M.D. C., Monterrubio-López, R., Mora-Escobedo, R., & Beltrán-Orozco, M. D. C. (2016). Evaluation of extracts from potato and tomato wastes as natural antioxidant additives. *Archivos latinoamericanos de nutrición*, 66, 066-073.

167. Belwal, T., Ezzat, S.M., & Das, G. (2018). A critical analysis of extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, industrial uses and optimization strategies. *Trends Anal. Chem*, 100, 82-102. doi:[10.1016/j.trac.2017.12.018](https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.018)

168. Naviglio, D., Scarano, P., Ciaravolo, M., Gallo, M. (2019). Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE): A powerful and greener alternative to the latest solid-liquid extraction techniques. *Foods*, 8(7), 245. doi: [10.3390/foods8070245](https://doi.org/10.3390/foods8070245)

169. Russo, D., Faraone, I., Labanca, F., Sinisgalli, C., Bartolo, M., Andrade, P. B., & Milella, L. (2019). Comparison of different green-extraction techniques and determination of the phytochemical profile and antioxidant activity of *Echinacea angustifolia* L. extracts. *Phytochemical Analysis*, 30(5), 547-555. doi:10.1002/pca.2847
170. Vidana Gamage, G. C., & Choo, W. S. (2023). Hot water extraction, ultrasound, microwave and pectinase-assisted extraction of anthocyanins from blue pea flower. *Food Chemistry Advances*, 100209. doi:10.1016/j.focha.2023.100209
171. Cao, H., Huang, Q., shi, J., Guan, X., Song, H., Zhang, Y., & Fang, Y. (2023). Effect of conventional and microwave heating treatment on antioxidant activity of quinoa protein after simulated gastrointestinal digestion. *Food Chemistry*, 415 doi:10.1016/j.foodchem.2023.135763.
172. Saini, A., Panesar, P. S., & Bera, M. B. (2019). Valorization of fruits and vegetables waste through green extraction of bioactive compounds and their nanoemulsions-based delivery system. *Bioresources and Bioprocessing*, 6(1). doi:10.1186/s40643-019-0261-9.
173. Choi, Y.H., Verpoorte, R. (2019). Green solvents for the extraction of bioactive compounds from natural products using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Curr. Opin. Food Sci*, 26, 87–93 doi: 10.1016/j.cofs.2019.04.003
174. Gallo, M., Vitulano, M., ..., Naviglio, D. (2017). Rapid Solid-Liquid Dynamic Extraction (RSLDE): A new rapid and greener method for extracting two steviol glycosides (Stevioside and Rebaudioside A) from stevia leaves. *Plant Foods Hum. Nutr.*, 72(2), 141–148. doi: 10.1007/s11130-017-0598-1.
175. Meini, M.-R., Cabezudo, I., Boschetti, C. E., & Romanini, D. (2019). Recovery of phenolic antioxidants from Syrah grape pomace through the optimization of an enzymatic extraction process. *Food Chemistry*, 283, 257-264. doi:10.1016/j.foodchem.2019.01.03
176. Ravasi, P., Braia, M., Eberhardt, F., Elena, C., Cerminati, S., Peirú, S., ... & Menzella, H. G. (2015). High-level production of *Bacillus cereus* phospholipase C in *Corynebacterium glutamicum*. *Journal of Biotechnology*, 216, 142-148.

doi:10.1016/j.jbiotec.2015.10.018.

177. Arutyunyan N.S. (1986). *Phospholipids of vegetable oils: composition, structure, properties, application and production*.

178. Brevedan M.I.V., Carelli A.A, Crapiste G.H. (2000). Changes in composition and quality of sunflower oils during extraction and degumming. *Grasas Aceites*, 51(6), 417-423. doi:10.3989/gya.2000.v51.i6.460

179. Li, P., Yang, X., Lee, W. J., Huang, F., Wang, Y., & Li, Y. (2020). Comparison between synthetic and rosemary-based antioxidants for the deep frying of French fries in refined soybean oils evaluated by chemical and non-destructive rapid methods. *Food Chemistry*, 127638. doi:10.1016/j.foodchem.2020.12763

180. Dumitru, M. G. (2019). Degumming Role of Sunflower Oil (*Helianthus annuus*) on Biodiesel Quality. *Rev. Chim*, 70(1).

181. Njus, D., Kelley, P. M., Tu, Y. J., & Schlegel, H. B. (2020). Ascorbic acid: The chemistry underlying its antioxidant properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 159, 37-43. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2020.07.013

182. Demidov, I. N., & Gusak, V. A. (2008). Destruction of sunflower oil hydroperoxides.

183. Dijkstra, A. J. (2016). Questions begging for answers (Part I) - Water degumming. *Lipid Technology*, 28(10-11), 165–167. doi:10.1002/lite.201600043

184. Kulkarni V, Jain S, Khatri F. (2014). Degumming of pongamia pinnata by acid and water degumming methods. *Int J Chem Tech Res*, 6(8), 39693978.

185. G. Sengar, P. Kaushal, H. K. Sharma, e M. Kaur. (2014). Degumming of rice bran oil”, *Rev. Chem. Eng.*, vol. 30, n° 2, p. 183–198 doi:

186. K. A. Sampaio, N. Zyaykina, E. Uitterhaegen, W. De Greyt, e R. Verhé. (2019). Food Science and Technology Enzymatic degumming of corn oil using phospholipase C from a selected strain of *Pichia pastoris*. *LWT*, 107, 145–150. doi: 10.1016/j.lwt.2019.03.003

187. Z. Ye et al. (2016). Optimization and comparison of water degumming and phospholipase C degumming for rapeseed oil Optimization and comparison of water

degumming and phospholipase. *CyTA - J. Food*, 14(4), 604–612 doi: [10.1080/19476337.2016.1182218](https://doi.org/10.1080/19476337.2016.1182218)

188. Xia, Q., Ling, L., Ismail, M., Du, Y., He, W., Zhou, W., ... & Li, X. (2019). Paclitaxel encapsulated in artesunate-phospholipid liposomes for combinatorial delivery. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 51, 372-382. doi:10.1016/j.jddst.2019.03.010

189. Deshpande, S., Wunnavu, S., Hueting, D., & Dekker, C. (2019). Membrane tension-mediated growth of liposomes. *Small*, 15(38), 1902898. doi:10.1002/smll.201902898

190. Tamang, N., Shrestha, P., Khadka, B., Mondal, M. H., Saha, B., & Bhattarai, A. (2022). A review of biopolymers' utility as emulsion stabilizers. *Polymers*, 14(1) doi:10.3390/polym14010127

191. Taylor, D. R., Toro-Vazquez, J. F., & Charó-Alonso, M. A. (2020). Bleaching. *Wiley Online Library* doi:10.1002/047167849x.bio003.pub2

192. Пат. 142238 Україна, МПК (2020.01) C11B3/00. Спосіб одержання гідратованої рослинної олії та фосфатидного концентрату зниженої в'язкості / Демидова А. О. (Україна); заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № u201911230; заявл. 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10.

193. Codex Alimentarius Commission. (2010). GSFA Online: Food Additive Details, Carrageenan. 2023-01-01]. <http://www.fao.org/gsfaonline/additives/details.html?id=279>

194. Zulkurnain, M., Lai, O. M., Latip, R. A., Nehdi, I. A., Ling, T. C., & Tan, C. P. (2012). The effects of physical refining on the formation of 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in relation to palm oil minor components. *Food Chemistry*, 135(2), 799-805. doi:[10.1016/j.foodchem.2012.04.144](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.144)

195. Demydova, A., Gladkyj, F., Aksonova, O., Molchenko, S. (2021). A study of the influence of calcium acetate on the process of sunflower oil degumming. *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(2), 301-311. (науково-метрична база: **SCOPUS, WEB**

OF SCIENCE) DOI: [10.15421/jchemtech.v29i2.217685](https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.217685).

196. Demydova, A., Levchuk, L., Aksonova, O., Molchenko, S., Demidov, I. (2021). Comparison of acid degumming methods and their influence on the formation of 3-MCPD-esters and glycidyl esters in sunflower oil deodorization. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, 50-57. (науково-метрична база: **Scopus**). DOI: [10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57)

197. Demydova, A., Aksonova, O., Piven, O. (2020). Degumming of sunflower oil with degumming agents based on flour. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. пр. ХДУХТ*, 2(32), 173-183 (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus), DOI: [10.5281/zenodo.4371110](https://doi.org/10.5281/zenodo.4371110).

198. Демидова, А.О., Гладкий, Ф.Ф., Березка, Т.О. (2021). Сучасні способи гідратування рослинних олій: аналітичний огляд. *Innov Biosyst Bioeng*, 5(2), 105–116. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus), DOI: [10.20535/ibb.2021.5.2.227359](https://doi.org/10.20535/ibb.2021.5.2.227359).

199. Демидова, А. А. (2019). Эффективные технологии гидратации. Материалы III Международной конференции [«Современные технологии соевой индустрии»], 20–23.

200. Verevskyi R. M. (2006). *Ukraine Patent No. 19758*. Kyiv, Ukraine. Kernel Capital.

201. Пат. 370718А США, А23J7/00. Fluidized lecithin composition and method / Paul F Davis (США); заявник та патентовласник Central Soya Co Inc (США). – US370718А; заявл. 27.05.64; опубл. 12.12.67. – 12 с

202. Zhongbing, L., Xuemei, S., ..., Zhirong, Z. (2019) Preparation and Characterization of the Biological Compound Effervescent Granule of Calcium Acetate. *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 20(11), 934-944. doi:[10.2174/1389201020666190628144637](https://doi.org/10.2174/1389201020666190628144637)

203. Stacy Stravitz, Aimee Bucci, Allison Mruk. (2021). Evaluating the efficacy of calcium chloride versus calcium gluconate in ECMO initiation for neonates. *Journal of*

Neonatal Nursing Available online. doi:[10.1016/j.jnn.2021.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jnn.2021.07.004)

204. EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). (2012). Scientific Opinion on the safety and efficacy of acetic acid, sodium diacetate and calcium acetate as preservatives for feed for all animal species. *EFSA Journal*, 10(2), 2571. doi:[10.2903/j.efsa.2012.2571](https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2571)

205. Yousefi, A. M. (2019). A review of calcium phosphate cements and acrylic bone cements as injectable materials for bone repair and implant fixation. *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*, 17(4), 2280800019872594. doi:[10.1177/2280800019872594](https://doi.org/10.1177/2280800019872594)

206. Xie, M., & Dunford, N. T. (2019). *Fractionating of canola lecithin from acid degumming and its effect*. *Food Chemistry*, 300, 125217. doi:[10.1016/j.foodchem.2019.125217](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125217)

207. Маліцький, Ю. О., Кривогубченко, С. Г., & Іванов, Ю. Ю. (2019). *Методи оптимізації Нелдера-Міда та Ковчі* (Doctoral dissertation, ВНТУ).

208. Melis, S., & Delcour, J. A. (2020). Impact of wheat endogenous lipids on the quality of fresh bread: Key terms, concepts, and underlying mechanisms. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 19(6), 3715-3754. doi: [10.1111/1541-4337.12616](https://doi.org/10.1111/1541-4337.12616)

209. Менумеров Е.Р. (2009). Підвищення окисної стійкості СЦТС рослинної природи присадками з атиоксидантів. *Наукова періодика*, 1, 32-37.

210. Demydova, A., Yevlash, V., Aksonova, O., Priss, O. (2023). Study of ways to reduce the viscosity of sunflower lecithin. *Food science and technology*, 17(1), 4-11. DOI: [10.15673/fst.v17i1.2557](https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2557). (Web of Science).

211. Demidova, A., Nosenko, T., Shemanska E., Molchenko, S. (2019). Conditions for the obtaining of tocopherols from deodorizing distillates of sunflower oil. *Ukrainian Journal of Food Science*, 7 (2), 198–207 (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus). DOI: 10.24263/2310- 1008-2019-7-2-4

212. Демидова, А.О., Гладкий, Ф.Ф., Шеманська, Є.І. (2021). Дослідження можливості дезодорування соняшникового лецитину. *Наукові праці Національного*

університету харчових технологій, 27(4), 199–208. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus). DOI: 10.24263/2225-2924-2021-27-4-20

213. Пат. 142239 МПК (2020.01) C07D311/72 Спосіб одержання концентрату токоферолів з соняшникового дезодораційного дистилату. Демидова А.О., Чернобаєв Д.С.; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911220 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10.

214. Пат. 142238, МПК (2020.01) C11B3/00. Спосіб одержання гідратованої рослинної олії та фосфатидного концентрату зниженої в'язкості. Демидова А.О.; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911230 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10.

215. Демидова, А. А., & Сорочук, М. С. (2018). Получение концентрата токоферолов из побочного продукта дезодорации – дезодорационных погонов. *Масложировой комплекс*, (60), 36–40.

216. Демидова, А. А. (2018). Использование соевого фосфатидного концентрата в технических целях. *Масложировой комплекс*, (61), 37–40.

217. Демидова, А. О. (2017). Концентрування соняшникового гідратаційного осаду. *Інноваційні технології: актуальні питання науки та практики*, 1, 115–125.

218. Демидова, А. А. (2019). От фосфатидного концентрата к лецитину. Особенности технологий. Материалы III Международной конференции [«Современные технологии соевой индустрии»], 42–45.

219. M. Kaufhold, M. El-Chahawi. Pat. DE 44 04 515 A1 (1995), to Huls AG, Germany.

220. Leonard, N. M., Oswald, M. C., Freiberg, D. A., Nattier, B. A., Smith, R. C., & Mohan, R. S. (2002). A Simple and Versatile Method for the Synthesis of Acetals from Aldehydes and Ketones Using Bismuth Triflate. *The Journal of Organic Chemistry*, 67(15), 5202–5207. doi:10.1021/jo0258249

221. Hu, W., Zhang, L., Li, P., Wang, X., Zhang, Q., Xu, B., ... & Ding, X. (2014). Characterization of volatile components in four vegetable oils by headspace two-dimensional comprehensive chromatography time-of-flight mass

spectrometry. *Talanta*, 129, 629-635. doi: 10.1016/j.talanta.2014.06.010

222. Nollet, L. M., & Toldrá, F. (Eds.). (2009). *Handbook of seafood and seafood products analysis*. CRC Press.

223. Yang, C., Wang, C., Wang, M., Qin, X., Hao, G., Kang, M., ... & Shen, J. (2021). A novel deodorization method of edible oil by using ethanol steam at low temperature. *Journal of food science*, 86(2), 394-403. doi:10.1111/1750-3841.15578

224. Meskens, F. A. (1981). Methods for the preparation of acetals from alcohols or oxiranes and carbonyl compounds. *Synthesis*, 1981(07), 501-522.

225. K. Bonhoff, F. Obenaus, Pat DE 29 11 411 (1980), to Daimler Benz, Germany

226. Miyashita, K., Uemura, M., & Hosokawa, M. (2018). Effective prevention of oxidative deterioration of fish oil: Focus on flavor deterioration. *Annual Review of Food Science and Technology*, 9, 209-226. doi: [10.1146/annurev-food-030117-012320](https://doi.org/10.1146/annurev-food-030117-012320)

227. Jairoun, A. A., Shahwan, M., & Zyoud, S. E. H. (2020). Fish oil supplements, oxidative status, and compliance behaviour: Regulatory challenges and opportunities. *PLoS One*, 15(12), e0244688. doi: [10.1371/journal.pone.0244688](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244688)

228. Damerau, A., Ahonen, E., Kortensniemi, M., Pukanen, A., Tarvainen, M., & Linderborg, K. M. (2020). Evaluation of the composition and oxidative status of omega-3 fatty acid supplements on the Finnish market using NMR and SPME-GC-MS in comparison with conventional methods. *Food chemistry*, 330, 127194. doi: [10.1016/j.foodchem.2020.127194](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127194)

229. Suzuki, J., Ichimura, N., & Etoh, T. (1990). Volatile components of boiled scallop. *Food Reviews International*, 6(4), 537-552.

230. Song, G., Dai, Z., Shen, Q., Peng, X., & Zhang, M. (2017). Analysis of the Changes in Volatile Compound and Fatty Acid Profiles of Fish Oil in Chemical Refining Process. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 120(2), 1700219. doi:10.1002/ejlt.201700219

231. Demydova, A., Aksonova, O., Molchenko, S., Hladkyi, F. (2021). Research on a new approach to low-temperature deodorization and its effect on oxidative deterioration of fish oil. *Journal of Chemistry and Technologies*, 29(4), 639-649. (науково-метрична

база: **SCOPUS**), DOI: 10.15421/jchemtech.v29i4.238356

232. Демидова, А. А. (2019). Низкотемпературная дезодорация масел без использования дезодорационной колонны. *Масложировой комплекс*, 66, 44–48.

233. Демидова, А. А., & Сорочук, М. С. (2018). Разработка технологии низкотемпературної дезодорації рослинних олій. В: Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції: Програма та тези матеріалів VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції, 252-254.

234. Демидова, А. О., & Сорочук, М. С. (2019). Дослідження умов проведення низкотемпературного дезодорування. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції [«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»], 410-412.

235. Ghosh M., Upadhyay R., Mahato D.K., Mishra H.N. (2019), Kinetics of lipid oxidation in omega fatty acids rich blends of sunflower and sesame oils using Rancimat, *Food Chemistry*, 272, pp. 471–477. doi:10.1016/j.foodchem.2018.08.072

236. Ștefănescu, B. E., Călinoiu, L. F., Ranga, F., Fetea, F., Mocan, A., Vodnar, D. C., & Crișan, G. (2020). The chemical and biological profiles of leaves from commercial blueberry varieties. *Plants*, 9(9), 1193. doi: [10.3390/plants9091193](https://doi.org/10.3390/plants9091193)

237. Kolarević, T.; Milinčić, D.D.; Vujović, T.; Gašić, U.M.; Prokić, L.; Kostić, A.Ž.; Cerović, R.; Stanojević, S.P.; Tešić, Ž.L.; Pešić, M.B. Phenolic Compounds and Antioxidant Properties of Field-Grown and In Vitro Leaves, and Calluses in Blackberry and Blueberry. *Horticulturae* 2021, 7, 420. doi:10.3390/horticulturae7110420

238. Nguyen, V. T., Nguyen, N. Q., An, T. N. T., Van, N. T., & Anh, N. H. T. (2020, December). Evaluation of polyphenol content and antioxidant activities of Dill leaves extract *Anethum graveolens* L. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 991, No. 1, p. 012032). IOP Publishing. doi:[10.1088/1757-899X/991/1/012032](https://doi.org/10.1088/1757-899X/991/1/012032)

239. Corbin C., Fidel T., Leclerc E.A., Lainé E., Hano C. (2015), Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 176–185.

doi:[10.1016/j.ultsonch.2015.02.008](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.008)

240. Shishir, M. R. I., Xie, L., Sun, C., Zheng, X., & Chen, W. (2018). Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters. *Trends in Food Science & Technology*, 78, 34-60. doi: 10.1016/j.tifs.2018.05.018

241. Meini, María-Rocío; Cabezudo, Ignacio; Boschetti, Carlos E.; Romanini, Diana (2019). Recovery of phenolic antioxidants from Syrah grape pomace through the optimization of an enzymatic extraction process. *Food Chemistry*, (), S0308814619301050–. doi:10.1016/j.foodchem.2019.01.037

242. Joshi, T., Deepa, P. R., & Sharma, P. K. (2022). Effect of different proportions of phenolics on antioxidant potential: Pointers for bioactive Synergy/Antagonism in foods and nutraceuticals. *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section B - Biological Sciences*, 92(4), 939-946. doi:10.1007/s40011-022-01396-6

243. Kapinova, A., Stefanicka, P., Kubatka, P., Zubor, P., Uramova, S., Kello, M., ... & Kruzliak, P. (2017). Are plant-based functional foods better choice against cancer than single phytochemicals? A critical review of current breast cancer research. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 96, 1465-1477. doi:[10.1016/j.biopha.2017.11.134](https://doi.org/10.1016/j.biopha.2017.11.134)

244. Corbin C., Fidel T., Leclerc E.A., Lainé E., Hano C. (2015), Development and validation of an efficient ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from flax (*Linum usitatissimum* L.) seeds, *Ultrasonics Sonochemistry*, 26, 176–185. doi:[10.1016/j.ultsonch.2015.02.008](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.02.008)

[245](#). Demydova, A., Aksonova, O., Yevlash, V., Tkachenko, O., & Kameneva, N. (2022). Antioxidant activity of plants extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*, 16(3). **Web of Science**. <https://doi.org/10.15673/fst.v16i3.2514>

246. Demydova A., Molchenko S., Berezka T., Piven O., Chumak O., Aksonova O. Obtaining antioxidants from food industry waste and their use in fats. *Food science and technology*. 2023. № 17(2). P. 32-40. (**Web of Science**)

247. Demidova, A., Nosenko, T., Bahmach, V., Shemanska, E., & Molchenko, S.

(2021). Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*, 10(3), 552-563. **Web of Science**. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2021-10-3-9>

248. Демидова, А.О., Аксенова, О.Ф., Кіндрашина, А.С., & Березка, Т.О. (2016). Встановлення характеру спільного антиоксидантного впливу токоферолів та флавоноїдів на процес окиснення олій. *Вісник Харківського державного університету харчування та торгівлі*, 2, 387–393. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus)

249. Демидова, А.О., & Носенко, Т.Т. (2022). Дослідження антиоксидантної активності рослинної сировини із ягідних культур. *Наукові праці НУХТ*, 28(1), 175–186. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2022-28-1-17>. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus)

250. Данилова, Л.А., Березка, Т.О., Демидова, А.О., Бойко, М.І., & Арутюнян, Т.В. (2016). Антиоксидант з кори дуба як джерело поліфенолів у пивоварінні. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*, 29(1201), 66–71. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus)Index Copernicus.

251. Демидова А.О., Безкровна К.В. Розробка способів регенерації фритюрних жирів. Матеріали семінару «Актуальні аспекти розвитку харчових технологій, торгівлі, готельно-ресторанного та туристичного бізнесу». –Х.: Харківський торговельно-економічний інститут Київського Національного Торговельно-економічного університету, 2018. – С. 12.

252. Multari, S., Marsol-Vall, A., Heponiemi, P., Suomela, J. P., & Yang, B. (2019). Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short-term deep-frying. *Food Research International*, 122, 318-329. doi:10.1016/j.foodres.2019.04.026

253. Giuffrè, A. M., Capocasale, M., Zappia, C., & Poiana, M. (2017). Influence of high temperature and duration of heating on the sunflower seed oil properties for food use and bio-diesel production. *Journal of Oleo Science*, 66(11), 1193-1205. DOI:10.5650/jos.ess17109

254. Nosratpour, M., Farhoosh, R., & Sharif, A. (2017). Quantitative indices of the oxidizability of fatty acid compositions. *European journal of lipid science and technology*, 119(12), 1700203. DOI:10.1002/ejlt.201700203
255. Alamgir, A. N. M., & Alamgir, A. N. M. (2018). Secondary metabolites: Secondary metabolic products consisting of C and H; C, H, and O; N, S, and P elements; and O/N heterocycles. *Therapeutic Use of Medicinal Plants and their Extracts: Volume 2: Phytochemistry and Bioactive Compounds*, 165-309. DOI:10.1007/978-3-319-92387-1_3
256. Multari, S., Marsol-Vall, A., Heponiemi, P., Suomela, J. P., & Yang, B. (2019). Changes in the volatile profile, fatty acid composition and other markers of lipid oxidation of six different vegetable oils during short-term deep-frying. *Food Research International*, 122, 318-329. doi:10.1016/j.foodres.2019.04.026
257. Nosratpour, M., Farhoosh, R., & Sharif, A. (2017). Quantitative indices of the oxidizability of fatty acid compositions. *European journal of lipid science and technology*, 119(12), 1700203. DOI:10.1002/ejlt.201700203
258. Aniołowska, M. A., & Kita, A. M. (2016). The effect of raw materials on thermo-oxidative stability and glycidyl ester content of palm oil during frying. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(6), 2257-2264. doi:[10.1002/jsfa.7345](https://doi.org/10.1002/jsfa.7345)
259. Xu, L., Zhang, Y., Gong, M., Huang, J., Jin, Q., Wang, X., & Wang, X. (2020). Change of fatty acid esters of MCPD and glycidol during restaurant deep frying of fish nuggets and their correlations with total polar compounds. *International Journal of Food Science & Technology*. doi:10.1111/ijfs.14532
260. Nosenko, N., Shemanskaya, E., Bakhmach, Sidorenko, A., Demydova, A., Berezka, T., Arutyunyan, T., Matukhov, D. (2017). Novel Blends of Vegetable Oils for Enhanced Nutritional Value and Oxidative Stability. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5/6 (89), 42-47. ISSN 1729-3774. (науково-метрична база **Scopus**, doi.org/10.15587/1729-4061.2017.111451)
261. Demydova, A., Levchuk, I., Yevlash, V., Aksonova, O., & Foshchan, A. (2022). Impact of Oxidation Products and Other Precursors on the Content of 3-MCPD and Glycidol Esters in Deodorized Sunflower Oil. *Food Science and Technology*, 16(1), 50-57.

(науково-метрична база **Scopus**, <https://doi.org/10.15673/fst.v16i1.2284>)

262. Демидов, І.М., Півень, О.М., Демидова, А.О. (2011). Показатели окисленности жиров. Проблемы и решения. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*, 21, 164–169 (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus). http://library.kpi.kharkov.ua/files/Vestniki/2011_34.pdf

263. Демидова, А.О. (2015). Визначення строку зберігання олій прискореним методом. *Вісник Національного технічного університету «ХПИ»*, 44, 15-19 (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus). http://library.kpi.kharkov.ua/files/Vestniki/2015_44.pdf

264. Demydova, A., Aksenova, O., Demidov, I. (2015). Evaluation of Sunflower Oil Shelf Life using Accelerated Method. *Visnyk of Kharkiv State University of Food Technology and Trade*, 1, 387-392. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus).

265. Демидова, А.О. (2021). Дослідження зв'язку між кінетикою окиснення та погіршенням сенсорних характеристик рослинних олій. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*, 4(112) (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus). DOI: 10.31521/2313-092X/2021-4(112)-9

266. Демидова, А.О., Мольченко, С. М., Левчук, І. В., Носенко, Т. Т. (2021). Вміст МСРД-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*, 27(1), 135-150. (**Фахове видання**, Indexed in Index Copernicus, DOI: 10.24263/2225-2924-2021-27-1-15)

267. Демидова, А.О., Носенко, Т.Т., Левчук, І.В. (2021). Вплив окремих стадій рафінування на вміст МСРД-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованих оліях і методи його зменшення. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*, 27(3), 122-134. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index Copernicus). DOI: 10.24263/2225-2924-2021-27-3-15

268. Демидова, А.О., Носенко, Т.Т., Шеманська, Є.І. (2023). Дослідження ефективності ферментативного екстрагування рослинних антиоксидантів. *Наукові праці НУХТ*, 29(4), 137—1147. (**Фахове видання**, науково-метрична база: Index

Copernicus). DOI: 10.24263/2225-2924- 2023-29-4-13

269. Демидов, І.М., Демидова, А.О., Саприкіна, Н.О. Дослідження процесу окиснення олій насиченого та олеїнового типу. «Студентські конференції : Удосконалення технології органічних речовин» - Харків: НТУ «ХП», 2010.– С. 201.

270. Демидова А.О., Демидов І.М., Калішевська Н.В. Вплив різноманітного жирно-кислотного складу олій на період індукції при їх окисненні. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції «Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей». – К.: НУХТ, 2012. – С. 87.

271. Демидов, І.Н., Пивень, Е.Н., Демидова, А.О. (2015). Визначення строку зберігання жирів і показники окисненості жирів. *Масложировой комплекс*, 2 (49), 41-43. http://www.expert-agro.com/index.php?option=com_content&view=article&id=%20%20%2037529

272. Демидова А.О., Демидов І.М., Сіротенко Д.О. Способи прогнозування строків зберігання харчових продуктів. Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2015р».–Харків: НТУ «ХП», 2015.– С. 238.

273. Демидова А.О., Кіндрашина А.С. Дослідження вибіркового інгібуючого впливу токоферолу. Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції «Масложировая отрасль: технологии и рынок». 2016. Київ.

274. Демидова А.О., Кириченко Д.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2016р».–Харків: НТУ «ХП», 2016.– С. 261.

275. Демидова, А.О., Нестерцов, М.А. (2017). Сучасні способи виведення продуктів окиснення з олій та жирів. *Масложировой комплекс*. 3 (58), 45-47.

276. Демидова А.О., Шалімов П.І. Розробка методу визначення вмісту карбонільних сполук в жирах та оліях. Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2017р».–Харків: НТУ «ХП», 2017. Ч. II. С. 296

277. Демидова А.О., Безкровна К.В. Розробка способів регенерації фритюрних жирів. Матеріали семінару «Актуальні аспекти розвитку харчових технологій, торгівлі, готельно-ресторанного та туристичного бізнесу». –Х.: Харківський торговельно-економічний інститут Київського Національного Торговельно-економічного університету, 2018. – С. 12.

278. Демидова А.О., Давидкін Р.О., Демидов І.М. Видалення кисневмісних сполук з рослинних олій на стадії рафінації. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції». – К.: НУХТ, 2018. – С. 257-259.

279. Демидова А.О., Шеманська Є.І., Андросова М.М. Утворення 2,3-МCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в рослинних оліях. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції». – К.: НУХТ, 2019. – С. 410–412.

280. Демидова А.О. Черняк А.С., Березка Т.О. Встановлення особливостей зв'язку між продуктами окиснення та органолептичними характеристиками жирів в процесі їх зберігання. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р». –Харків: НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. – С. 135.

281. Демидова А.О., Мисяк Я.Р. Дослідження попередників утворення MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р». –Харків: НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. – С. 135.

282. Демидова А.О., Шеманська Є.І. Хімічне дезодорування рослинних олій. Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції». – К.: НУХТ, 2022. С. 331-333.

ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор приватної фірми «Феу»

В. М. КУЗІН



2023 року

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ
результатів дисертаційного дослідження
«Науково-практичні основи раціональної технології очищення і
захисту від псування рослинних жирів»
Демидової Анастасії Олександрівни

Ми, що підписалися нижче, головний технолог приватної фірми «Феу» Головка М. П. та доцент кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «ХПІ» Демидова А.О. склали цей акт, в якому фіксуємо наступне :

1. При првведенні рафінування соняшникової олії на ділянці дезодорування впроваджено новий технологічний прийом – низькотемпературне дезодорування цієї олії. При цьому виявилось зайвим застосування гострого пару, створення глибокого вакууму і, таким чином потужного вакуум-насосу (пароежекторного насосу). Температуру нагріву олії під час дезодорування було знижено майже втричі – до 90 °С.
2. Одержана за новою технологією дезодорування соняшникова олія відповідала вимогам ДСТУ4495:2017 на рафіновану дезодоровану соняшникову олію. Не спостерігалась реверсія смаку та запаху олії.
3. Економічний ефект від впровадження нової технології дезодорування соняшникової олії за три місяці її експлуатації (за рахунок зниження експлуатаційних витрат при впровадженні нової технології, та продажу (реалізації) обладнання, яке припинило бути потрібним) склав близько 600000 (шістсот тисяч гривен).

Головний технолог ПФ «Феу»

М. П. ГОЛОВКО

Доцент кафедри технології жирів
та продуктів бродіння НТУ «ХПІ»

Анастасія ДЕМИДОВА

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор виробничого підприємства
«Ніка-компані 2015»

В.Л. РОМАНОВ



07 лютого 2023 р

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Результатів дисертаційного дослідження
«Науково-практичні основи раціональної технології очищення і
захисту від псування рослинних жирів»
Демидової Анастасії Олександрівни

Ми, що підписалися нижче: директор з технології виробничого підприємства «Ніка-компані 2015» Старченко М. В, доцент кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «ХПІ» Демидова Анастасія Олександрівна, професор кафедри технології жирів та продуктів бродіння НТУ «ХПІ» Ігор Демидов склали цей акт, в якому констатуємо що:

- 1) на підприємстві «Ніка-компані 2015» впроваджено технологію гідратування соняшникової олії з використанням розробок, запропонованих у докторській дисертації А.О. Демидової. Як гідратаційний агент використовували водний розчин кальцію ацетату, в концентрації і при температурних та часових режимах, запропонованих А.О. Демидовою;
- 2) вміст фосфоліпідів в олії був зменшений до значення $< 0,05 \%$ у перерахунку на стеароолеолецитин, що задовольняє вимогам покупців. Також соняшникова олія і одержаний фосфатидний концентрат повністю відповідали вимогам ДСТУ 4492:2017 Олія соняшникова. Технічні умови та СОУ 15.4-37-212:2004. Концентрати фосфатидні. Технічні умови. Ще, знаходячись в рамках показників СОУ, фосфатидний концентрат характеризувався зниженою в'язкістю, що було важливим для нашого підприємства.

Економічний ефект від впровадження нової технології гідратування соняшникової олії за десять місяці експлуатації (за рахунок зниження експлуатаційних витрат при впровадженні нової технології) склав близько 54000 (п'ятдесят чотири тисячі гривень).

Директор з технології виробничого
підприємства «Ніка-компані 2015»

М.В. СТАРЧЕНКО

Доцент кафедри технології жирів
та продуктів бродіння НТУ «ХП»

Анастасія ДЕМИДОВА

ДОДАТОК В

Затверджую:

Головний технолог ТОВ «КАПРО ОЙЛ»

Гусак В. А.
« » 2023 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Результатів дисертаційного дослідження
«Науково-практичні основи раціональної технології очищення і
захисту від псування рослинних жирів»
Демидової Анастасії Олександрівни

Даним актом стверджується, що на ТОВ «КАПРО ОЙЛ» була впроваджена технологія покращення окисного стану рослинних жирів при застосуванні амонію вуглекислого, а саме:

1. Встановлено, що під впливом 1% водного розчину амонію вуглекислого (1:1) пероксидне число соняшникової олії знизилось майже вдвічі (з 15,8 до 8,0 ммоль $\frac{1}{2}O/kg$), зростання анізидинового числа не спостерігалось.
- 2.- В результаті використання запропонованої технології соняшникова олія відповідала вимогам ДСТУ 4492:2017 «Олія соняшникова. Технічні умови».

Одержані результати дають змогу вважати використання амонію вуглекислого для зменшення вмісту в рослинних жирах гідропероксидів доцільним та перспективним.

Від підприємства:

Технолог

Волошина Ю.В.

Автори впровадження не мають фінансових претензій до підприємства.

ДОДАТОК Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ПРАТ Нововодолазький
молокозавод Дмитро НАЩАНСЬКИЙ17 ~~сентября~~ 2023 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Результатів дисертаційного дослідження
«Науково-практичні основи раціональної технології очищення і
захисту від псування рослинних жирів»
Демидової Анастасії Олександрівни

Ми, що підписалися нижче, технолог цеху рафінації жирів ПРАТ Нововодолазький молокозавод Олена Волобуєва та доцент кафедри технології жирів та продуктів бродіння Національного технічного університету «ХПІ» Анастасія Демидова склали цей акт, в якому констатуємо:

1. При проведенні технологічних операцій в цеху рафінування жирів як рослинних так і тваринних (сировина для вирибництва) вдалося суттєво зменшити вміст продуктів окиснення в цих жирах. Це фіксувалося як показниками окиснення – були помітно зменшені на 70% - 100% пероксидне та анізидинове числа, так і органолептичними показниками, які суттєво покращились.
2. Ефект покращення показників окиснення жирів було досягнуто за рахунок використання харчового розчиннику – етилового спирту у присутності кислотного каталізатору.
3. Економічний ефект від впровадження нової технології зниження вмісту продуктів окиснення в жирах було досягнуто за рахунок підвищення якісних показників жирів (і, відповідно, зменшення втрат жирів), підвищення показників продажу (реалізації) готової продукції. Економічний ефект за дев'ять місяців впровадження запропонованої технології склав близько 65000 (шістдесят п'ять тисяч гривень).

Технолог цеху рафінації жирів ПРАТ
«Нововодолазький молокозавод»



Олена ВОЛОБУЄВА

Доцент кафедри технології жирів
та продуктів бродіння НТУ «ХПІ»



Анастасія ДЕМИДОВА

ДОДАТОК І

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ПРАЦЬ

1. Demydova A., Gladkyj F., Aksonova O., Molchenko S. A study of the influence of calcium acetate on the process of sunflower oil degumming. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. № 29(2). P. 301-311. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i2.217685>
2. Demydova A., Levchuk I., Aksonova O., Molchenko S., Demidov I. Comparison of acid degumming methods and their influence on the formation of 3-MCPD-esters and glycidyl esters in sunflower oil deodorization. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2021. № 4. P. 50-57. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>
3. Демидова А.О., Гладкий Ф.Ф., Березка Т.О. Сучасні способи гідратування рослинних олій: аналітичний огляд. *Innov Biosyst Bioeng*. 2021. № 5(2). P. 105–116. <https://doi.org/10.20535/ibb.2021.5.2.227359>
4. Demydova A., Aksonova O., Molchenko S., Hladkyi F. Research on a new approach to low-temperature deodorization and its effect on oxidative deterioration of fish oil. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. № 29(4). P. 639-649. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v29i4.238356>
5. Demydova A., Levchuk I., Yevlash V., Aksonova O., Foshchan A. Impact of Oxidation Products and Other Precursors on the Content of 3-MCPD and Glycidol Esters in Deodorized Sunflower Oil. *Food Science and Technology*. 2022. № 16(1), P. 50-57. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>
6. Demydova A., Nosenko T., Bahmach V., Shemanska E., Molchenko S. Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*. 2021. № 10(3). P. 552-563. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2021-10-3-9>
7. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O., Kameneva, N. Antioxidant activity of plants extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. № 16(3). P. 55-64.

<https://doi.org/10.15673/fst.v16i3.2514>

8. Demydova A., Yevlash V., Aksonova O., Priss O. Study of ways to reduce the viscosity of sunflower lecithin. *Food science and technology*. 2023. № 17(1). P. 4-11. <https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2557>

9. Demydova A., Molchenko S., Berezka T., Piven O., Chumak O., Aksonova O. Obtaining antioxidants from food industry waste and their use in fats. *Food science and technology*. 2023. № 17(2). P. 32-40. <https://doi.org/10.15673/fst.v17i1.2563>

10. Демидова А.О., Демидов І.М., Півень О.М. Показники окисненості жирів. Проблеми і рішення. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2011. № 21. С.164-169.

11. Demydova A., Aksenova O., Demidov I. Determination of the sunflower oil storage period by the accelerated method. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2015. № 1. С. 387–392.

12. Демидова А.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2015. № 44. С. 15–19.

13. Демидова А.О., Шульга Є.М., Шеманська Є.І. Дослідження характеристик та окиснювальної стабільності рижієвої олії з наступним купажуванням. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. 2016. № 19. С. 70 -75.

14. Демидова А.О., Аксенова О.Ф., Кіндрашина А.С., Березка Т.О. Встановлення характеру спільного антиоксидантного впливу токоферолів та флавоноїдів на процес окиснення олій. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2016. № 2. С. 387–393.

15. Demydova A., Nosenko T., Shemanska E., Molchenko S. Conditions for the obtaining of tocopherols from deodorizing distillates of sunflower oil. *Ukrainian Journal of Food Science*. 2019. № 7(2). P. 198–207. <https://doi.org/10.24263/2310-1008-2019-7-2-4>

16. Демидова А.О., Касьяненко Л.М., Демидов І.М., Мольченко С.М.

Використання епоксидованої соняшникової олії для одержання біомастильних матеріалів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів*. 2020. № 6(1360). С. 61–65. <https://doi.org/10.20998/2220-4784.2020.06.09>

17. Demydova A., Piven O., Aksonova O. Degumming of sunflower oil with degumming agents based on flour. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*. 2020. № 2(32). С. 173-183. <https://doi.org/10.5281/zenodo.4371110>

18. Демидова А.О., Мольченко С.М., Левчук І.В., Носенко Т.Т. Вміст МСРD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 27(1). С. 135–150. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-1-15>

19. Демидова А.О., Носенко Т.Т., Левчук І.В. Вплив окремих стадій рафінування на вміст МСРD-ефірів та ефірів гліцидолу в дезодорованих оліях і методи його зменшення. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 23(3). С. 122-134. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-3-15>

20. Демидова А.О. Гладкий Ф.Ф., Шеманська Є.І. можливості дезодорування соняшникового лецитину. *Наукові праці Національного університету харчових технологій*. 2021. № 27(4). С. 199–208. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2021-27-4-20>

21. Демидова А.О. Дослідження зв'язку між кінетикою окиснення та погіршенням сенсорних характеристик рослинних олій. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2021. № 4(112). С. 89-99. [https://doi.org/10.31521/2313-092X/2021-4\(112\)-9](https://doi.org/10.31521/2313-092X/2021-4(112)-9)

22. Демидова А.О., Носенко Т.Т. Дослідження антиоксидантної активності рослинної сировини із ягідних культур. *Наукові праці НУХТ*. 2022. № 28(1). С. 175–186. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2022-28-1-17>.

23. Демидова А.О., Шеманська Є.В., Носенко Т.Т. Дослідження ефективності

ферментативного екстрагування рослинних антиоксидантів. *Наукові праці НУХТ*. 2023. № 29(4). С. 137-147. <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2023-29-4-13>

24. Демидова А.О. Пат. 142238, МПК (2020.01) C11B3/00. Спосіб одержання гідратованої рослинної олії та фосфатидного концентрату зниженої в'язкості; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911230 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10

25. Демидова А.О. Чернобаев Д.С. Пат. 142239 МПК (2020.01) C07D311/72. Спосіб одержання концентрату токоферолів з соняшникового дезодораційного дистиляту; заявник і патентовласник Національний технічний університет «ХПІ». – № заявки u201911220 від 18.11.2019; опубл. 25.05.2020; Бюл. № 10.

26. Демидова А.О., Демидов І.М., Калішевська Н.В. Вплив різноманітного жирно-кислотного складу олій на період індукції при їх окисненні. Матеріали міжнародної науково-технічної конференції *«Технічні науки: стан, досягнення і перспективи розвитку м'ясної, олієжирової та молочної галузей»*. – К.: НУХТ, 2012. – С. 87.

27. Демидова А.О., Демидов І.М., Сіротенко Д.О. Способи прогнозування строків зберігання харчових продуктів. Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2015p»*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 238.

28. Демидова А.О., Кіндрашина А.С. Дослідження вибіркового інгібуючого впливу токоферолу. Матеріали IX Міжнародної науково-практичної конференції *«Масложировая отрасль: технологии и рынок»*. 2016. Київ. – С. 42.

29. Демидова А.О., Кириченко Д.О. Визначення строку зберігання олій прискореним методом. Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2016p»*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2016. – С. 261.

30. Демидова А.О., Шалімов П.І. Розробка методу визначення вмісту карбонільних сполук в жирах та оліях. Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія*

здоров'я освіта MicroCAD 2017р».–Харків: НТУ «ХПІ», 2017. Ч. II. С. 296.

31. Демидова А.О., Давидкін Р.О., Демидов І.М. Видалення кисневмісних сполук з рослинних олій на стадії рафінації. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції»*.– К.: НУХТ, 2018. – С. 257-259.

32. Демидова А.О., Безкровна К.В. Розробка способів регенерації фритюрних жирів. Матеріали семінару *«Актуальні аспекти розвитку харчових технологій, торгівлі, готельно-ресторанного та туристичного бізнесу»*. –Х.: Харківський торговельно-економічний інститут Київського Національного Торговельно-економічного університету, 2018. – С. 12.

33. Демидова А.О., Сорочук М.С. Розробка технології низькотемпературної дезодорації рослинних олій. Матеріали VII-ї Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції»*.– К.: НУХТ, 2018. - С. 252-254.

34. Демидова А.О., Сорочук М.С. Дослідження умов проведення низькотемпературного дезодорування. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»*. – К.: НУХТ, 2019. – С. 409–410.

35. Демидова А.О., Шеманська Є.І., Андросова М.М. Утворення 2,3-МСПД-ефірів і ефірів гліцидолу в рослинних оліях. Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»*. – К.: НУХТ, 2019. – С. 410–412.

36. Демидова А.О. Ефективні технології гідратування. Матеріали III Міжнародної конференції *«Сучасні технології соєвої індустрії»*.–Київ: «Експерт Агро», 2019. – С. 20-23.

37. Демидова А.О. Від фосфатидного концентрату до лецитину. Особливості технологій. Матеріали III Міжнародної конференції *«Сучасні технології соєвої індустрії»*.–Київ: «Експерт Агро», 2019. – С. 42–45.

38. Демидова А.О. Черняк А.С., Березка Т.О. Встановлення особливостей

зв'язку між продуктами окиснення та органолептичними характеристиками жирів в процесі їх зберігання. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р»*.–Харків: НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. – С. 135.

39. Демидова А.О., Мисяк Я.Р. Дослідження попередників утворення MCPD-ефірів і ефірів гліцидолу в олійно-жирових продуктах. Матеріали XXIX Міжнародної науково-практичної конференції *«Інформаційні технології: наука, техніка технологія здоров'я освіта MicroCAD 2021р»*.–Харків: НТУ «ХПІ», 2021. Ч. II. – С. 135.

40. Демидова А.О., Шеманська Є.І. Хімічне дезодорування рослинних олій. Матеріали XI Міжнародної науково-технічної конференції *«Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті євроінтеграції»*. – К.: НУХТ, 2022. С. 331-333.